

# Stereoreguläre, helikal chirale Polychinoxalin(2,3-diyl)e mit *tropos*-Biarylachsen als Brønsted-Säuren in der asymmetrischen Organokatalyse



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation,

vorgelegt von


**Dipl.-Ing. Johannes Scholz**

aus Seeheim-Jugenheim

Referent:	Prof. Dr. M. Reggelin
Korreferenten:	Prof. Dr. M. Biesalski, Prof. S. Hecht, Ph.D. (Humboldt-Universität zu Berlin)
Tag der Einreichung:	17. April 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	04. Juni 2012

**Darmstadt 2012**





---

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2007 durchgeführt.

---



---

## Danksagung

---

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Michael Reggelin* für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses spannenden Themas und seinem intensiv, fördernden Interesse am Fortgang dieser Arbeit bedanken. Der mir gewährte Freiraum und seine unkomplizierte Art ermöglichten mir intensive Forschungsarbeiten an zahlreichen Problemstellungen.

Dem Arbeitskreis gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme und die Hilfsbereitschaft bei der Anfertigung dieser Arbeit. Insbesondere möchte ich dabei *Dr. Manuel Hamburger* hervorheben, der mir als direkter Laborkollege den Laboralltag durch zahlreiche Hilfestellungen erleichtert hat. Dem Semester *Frank Gerstmann, Oliver Müller, Jakob Schilling* und *Vibeke Petersen* möchte ich auch für zahlreiche Gespräche rund um die Chemie und den Alltag danken. Auch allen anderen „Mitbewohnern“ von 539, ob als Diplomand oder Jung-Doktorand, sei für die stets gute Atmosphäre gedankt.

Der Spektroskopie-Abteilung unter der Leitung von *Dr. R. Meusinger* möchte ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und der IR-Spektren danken. Frau *Rudolph* gilt mein Dank für die Aufnahme der Massenspektren. In beiden Abteilungen wurde mir oftmals ein Service geboten, der weit über den normalen Umfang hinausging. Für die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen und die Anfertigung der Kristallstrukturen möchte ich mich bei Frau *Foro* bedanken. Unseren Laboranten *Philipp Czechowski* und *Ulrike Rosenträger* möchte ich für Tätigkeiten im Analytikbereich danken. Für die Anfertigung der Bildchen der Kristallstrukturen und hilfreichen EDV-Tipps möchte ich *Dr. Stefan Immel* „Lemmi“ danken. Bei meinen Vertiefern und Praktikanten möchte ich mich für die Synthese zahlreicher Präparate bedanken.

Für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskriptes möchte ich mich bei *Tobias Wiesner, Dr.-Ing. Nina Zipf, Dr. Manuel Hamburger* und *Lutz Schnellbacher* bedanken.

Meinen Eltern *Alfred* und *Gerlinde* und meiner Schwester *Therese* möchte ich für die Unterstützung während meines ganzen Studiums und der Promotionszeit danken.

---



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>xvii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Polymere mit dynamischen Helices</b>	<b>13</b>
2.1.1 Polyisocyanate	14
2.1.2 Polyacetylene	15
2.1.3 Polycarbodiimide	17
<b>2.2 Polymere mit statischen Helices</b>	<b>19</b>
2.2.1 Polyisocyanide	19
2.2.2 Polytriarylmethylmethacrylate	22
<b>2.3 Katalyse in der Gegenwart von helikal chiralen Polymeren</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Polychinoxaline</b>	<b>32</b>
2.4.1 Entwicklung und Quantifizierung der gangselektiven Polymerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen	33
2.4.2 Katalytische Applikationen von Phosphor-haltigen Polychinoxalinen	43
2.4.3 Entwicklungen im Arbeitskreis Prof. Reggelin	48
<b>2.5 Zielsetzung</b>	<b>52</b>
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>56</b>

<b>3.1</b>	<b>Arbeiten zum Ito-Referenzsystem</b>	<b>56</b>
3.1.1	Pd-basierte Initiatoren	57
3.1.2	Ni-basierter Initiator <b>103</b>	71
<b>3.2</b>	<b>Symmetrisch substituierte, phenolhaltige Diisocyanide – Monomere der 1. Generation</b>	<b>77</b>
<b>3.3</b>	<b>Unsymmetrisch substituierte, phenolhaltige Diisocyanide – Monomere der 2. Generation</b>	<b>84</b>
3.3.1	Retrosynthetische Analyse unsymmetrisch substituierter 1,2-Phenylendiisocyanide	84
3.3.2	Synthese des phenolisch substituierten Benzothiadiazols <b>179</b> als gemeinsames Schlüsselintermediat	86
3.3.3	Synthese unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide	95
3.3.4	Polymerisation unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide	97
3.3.5	Entschützung unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide	112
3.3.6	Synthese und Polymerisation des Diisocyanids <b>218</b> mit labilem Donoratom in Nachbarschaft der Phenolgruppe	117
3.3.7	Katalyseexperimente mit unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Polychinoxalinen	125
3.3.7.1	Morita-Baylis-Hillman-Reaktion von 3-Phenylpropionaldehyd <b>223</b> und 2-Cyclohexanon <b>224</b>	126
3.3.7.2	Epoxidöffnung von Phenylglycidylether <b>13</b> mit Diethylamin <b>14</b>	128
3.3.7.3	Diels-Alder-Reaktion von Zimtaldehyd <b>6</b> und Cyclopentadien <b>7</b>	133
<b>3.4</b>	<b>Biphenolartige Diisocyanide – Monomere der 3. Generation</b>	<b>137</b>
3.4.1	Retrosynthetische Analyse von 1,2-Phenylendiisocyaniden mit Biphenol-Strukturfragment	137
3.4.2	Syntheseversuche des unsymmetrisch substituierten Benzothiadiazols <b>242</b> via C-H-Aktivierung	140
3.4.3	Synthese der unsymmetrisch substituierten, biphenolartigen Diisocyanide <b>241</b> und <b>282</b>	145
3.4.4	Polymerisation der unsymmetrisch substituierten, biphenolartigen Diisocyanide <b>241</b> und <b>282</b> und Entschützung der korrespondierenden Polymere	150
3.4.5	Katalyseexperimente mit dem biphenolhaltigen Polychinoxalin <b>241</b> <sup>OH</sup>	158
3.4.5.1	Polychinoxalin poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> in der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion	159
3.4.5.2	Modifikation des Polychinoxalins poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> zu einem polymeren Phosphorsäurederivat und Einsatz in der Reduktion von Iminen	160



<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>167</b>
<b>4.1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>167</b>
<b>4.2</b>	<b>Ausblick</b>	<b>173</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>181</b>
<b>5.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsbedingungen</b>	<b>181</b>
<b>5.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)</b>	<b>184</b>
5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diaminen durch reduktive Öffnung des Benzothiadiazolrings (AAV 1)	184
5.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Bisformamiden durch Formylierung von Diaminen (AAV 2)	185
5.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diisocyaniden durch Entwässerung von Bisformamiden (AAV 3)	185
<b>5.3</b>	<b>Synthese der phenolisch substituierten Benzothiadiazole</b>	<b>186</b>
5.3.1	Synthese von 4-(2-Benzyloxyphen-1-yl)-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothia- diazol <b>180</b>	186
5.3.1.1	4-Brom-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>178</b>	186
5.3.1.2	4-(2-Hydroxyphenyl)-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>179</b>	188
5.3.1.3	4-Brom-7-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>176</b>	189
5.3.1.4	4-Brom-7-(2-benzyloxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>177</b>	190
5.3.1.5	4-(2-Benzyloxyphenyl)-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>180</b>	192
5.3.2	Synthese von 5,6-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>221</b>	194
5.3.2.1	4-Brom-5,6-bis( <i>n</i> -hexyloxy)-4-methyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>309</b>	194
5.3.2.2	5,6-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothia- diazol <b>221</b>	196
5.3.3	Synthese von 4-(2-Hydroxyphen-1-yl)-5-hydroxy-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>247</b>	197
5.3.3.1	4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol <b>269</b>	197
5.3.3.2	4- <i>n</i> -Hexyl-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol <b>270</b>	199
5.3.3.3	4-Brom-5-hydroxy-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>247</b>	201
5.3.3.4	4-Brom-5-methoxy-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>275</b>	203
5.3.3.5	7- <i>n</i> -Hexyl-5-hydroxy-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>273</b>	204
5.3.3.6	7- <i>n</i> -Hexyl-5-methoxy-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>276</b>	206
<b>5.4</b>	<b>Synthese der Monomere</b>	<b>208</b>
5.4.1	Synthese von 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>147</b>	208

5.4.1.1	4,7-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>148</b>	208
5.4.1.2	3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin <b>149</b>	209
5.4.1.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin <b>150</b>	210
5.4.1.4	3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>147</b>	211
5.4.2	Synthese von 3,6-Bis(methoxymethyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>146</b>	213
5.4.2.1	4,7-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>151</b>	213
5.4.2.2	3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin <b>152</b>	214
5.4.2.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylen-diamin <b>153</b>	215
5.4.2.4	3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>146</b>	217
5.4.3	Synthese von 3,6-Di- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>295</b>	218
5.4.3.1	3,6-Di- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiamin <b>311</b>	218
5.4.3.2	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3,6-bis- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiamin <b>312</b>	219
5.4.3.3	3,6-Di- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>295</b>	220
5.4.4	Synthese von 3-(2-Benzoyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>212</b>	221
5.4.4.1	3-(2-Benzoyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiamin <b>210</b>	221
5.4.4.2	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3-(2-benzoyloxyphen-1-yl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiamin <b>211</b>	223
5.4.4.3	3-(2-Benzoyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>212</b>	224
5.4.5	Synthese von 3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>209</b>	226
5.4.5.1	4-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>181</b>	226
5.4.5.2	3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiamin <b>207</b>	227
5.4.5.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylen-diamin <b>208</b>	229
5.4.5.4	3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>209</b>	230
5.4.6	Synthese von 3-(2-Trimethylsilylethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>215</b>	232
5.4.6.1	4-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-7- <i>n</i> -hexyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>204</b>	232
5.4.6.2	3-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylen-diamin <b>213</b>	233
5.4.6.3	3-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>215</b>	235
5.4.7	Synthese von 4,5-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>218</b>	237

5.4.7.1	5,6-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-4-(2-methoxymethyloxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol <b>219</b>	237
5.4.7.2	4,5-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiamin <b>222</b>	238
5.4.7.3	4,5-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>218</b>	240
5.4.8	Synthese von 6- <i>n</i> -Hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>241</b>	242
5.4.8.1	7- <i>n</i> -Hexyl-5-(methoxymethyloxy)-4-(2-methoxymethyloxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol <b>242</b>	242
5.4.8.2	6- <i>n</i> -Hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiamin <b>277</b>	243
5.4.8.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-6- <i>n</i> -hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiamin <b>278</b>	245
5.4.8.4	6- <i>n</i> -Hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>241</b>	246
5.4.9	Synthese von 3,4-Diisocyano-5'- <i>n</i> -hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin <b>282</b>	248
5.4.9.1	6- <i>n</i> -Hexyl-benzo[6',7']-[1,3]dioxepino[5',4':3,4]benzo[1,2-d][2,1,3]thiadiazol <b>279</b>	248
5.4.9.2	3',4'-Diamino-5'- <i>n</i> -hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin <b>280</b>	249
5.4.9.3	<i>N,N'</i> -Bisformyl-3',4'-diamino-5'- <i>n</i> -hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin <b>281</b>	251
5.4.9.4	3,4-Diisocyano-5'- <i>n</i> -hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin <b>282</b>	252
<b>5.5</b>	<b>Synthese der Initiator-Komplexe</b>	<b>254</b>
5.5.1	Synthese von (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-(( <i>N</i> -Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)chlor(trimethylphosphan)nickel(II) <b>103</b>	254
5.5.1.1	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol ( <i>S,S</i> )- <b>145</b>	254
5.5.1.2	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol ( <i>R,R</i> )- <b>145</b>	255
5.5.1.3	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol ( <i>S,S</i> )- <b>142</b>	256
5.5.1.4	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol ( <i>R,R</i> )- <b>142</b>	258
5.5.1.5	[3-(2-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )- <i>N</i> -Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl)-5,8-bis( <i>p</i> -tolyl)chinoxalin-2-yl]chlor(trimethylphosphan)nickel(II) ( <i>S,S</i> )- <b>103</b>	258
5.5.2	2-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )- <i>N</i> -Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl-iodbis(dimethylphenylphosphan)palladium(II) (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )- <b>141</b>	260

5.5.3	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-(( <i>N</i> -Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)iod(dimethylphenylphosphan)palladium ( <i>S</i> , <i>S</i> )- <b>118</b> /( <i>S</i> , <i>S</i> )- <b>91</b> und (4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-(( <i>N</i> -Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)iod(dimethylphenylphosphan)palladium ( <i>S</i> , <i>S</i> )- <b>101</b>	263
<b>5.6</b>	<b>Polymerisation zu Poly(chinoxalin-2,3-diyl)en</b>	<b>267</b>
5.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Diisocyanidmonomeren mit einem Pd-basierten Initiator (AAV 4)	267
5.6.1.1	Polymerisation von 5,6-Bis( <i>n</i> -propoxymethyl)-3,6-bismethyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>92</b>	268
5.6.1.2	Polymerisation von 3,6-Bis( <i>p</i> -tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>95</b>	275
5.6.1.3	Polymerisation von 3,6-Bis(methansulfonyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>135</b>	278
5.6.1.4	Polymerisation von 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>147</b>	279
5.6.1.5	Polymerisation von 3,6-Bis(methoxymethyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>146</b>	279
5.6.1.6	Polymerisation von 3,6-Bis- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>295</b>	281
5.6.1.7	Polymerisation von 3-(2-Benzylloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>212</b>	281
5.6.1.8	Polymerisation von 3-(Methoxymethyloxyphen-2-yl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>209</b>	284
5.6.1.9	Polymerisation von 3-(2-Trimethylsilylethyloxyphenyl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>215</b>	290
5.6.1.10	Polymerisation von 4,5-Bis( <i>n</i> -hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphen-1-yl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>218</b>	291
5.6.1.11	Polymerisation von 6- <i>n</i> -Hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>241</b>	293
5.6.1.12	Polymerisation von 3,4-Diisocyano-5'- <i>n</i> -hexylbenzo[1,2- <i>d</i> ]benzo[1,2- <i>f</i> ][1,3] dioxepin <b>282</b>	297
5.6.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Diisocyaniden mit einem Ni-basierten Initiator (AAV 5)	298
5.6.2.1	Polymerisation von 5,6-Bis( <i>n</i> -propoxymethyl)-3,6-bismethyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>92</b>	298
5.6.2.2	Polymerisation von 3,6-Bis( <i>p</i> -tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid <b>95</b>	300
5.6.2.3	Polymerisation von 3-(Methoxymethyloxyphen-2-yl)-6- <i>n</i> -hexyl-1,2-phenylendiisocyanid <b>209</b>	301
<b>5.7</b>	<b>Entschützung an Polychinoxalinen</b>	<b>301</b>
5.7.1	Entschützung von 5,8-Bis-(2-methoxymethyloxyphenyl)chinoxalin <b>216</b>	301
5.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Polychinoxalinen mit einer OH-Gruppe pro Wiederholungseinheit (Basis Monomer <b>209</b> oder Monomer <b>218</b> ) (AAV 6)	302

5.7.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Polychinoxalinen mit zwei OH-Gruppen pro Wiederholungseinheit (Basis Monomer <b>241</b> ) (AAV 7)	308
5.7.4	Modifikation von phenolhaltigen Poly(chinoxalin-1,2-diyl)en	310
<b>5.8</b>	<b>Katalyseexperimente</b>	<b>312</b>
5.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zwischen 3-Phenylpropionaldehyd <b>223</b> und 2-Cyclohexen-1-on <b>224</b>	312
5.8.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Epoxidöffnung von Phenylglycidylether <b>13</b> mit Diethylamin	313
5.8.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Zimtaldehyd <b>6</b> und Cyclopentadien <b>7</b>	314
5.8.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion von <i>N</i> -(1-Phenylpropyliden)- <i>p</i> -anisidin <b>88</b> mit Hantzsch Dihydropyridin <b>89</b>	316
<b>5.9</b>	<b>Synthese weiterer benötigter Referenzsubstanzen, Reagenzien und weitere Reaktionen</b>	<b>317</b>
5.9.1	5,8-Bis-(2-hydroxyphenyl)chinoxalin <b>217</b>	317
5.9.2	5,8-Bis-(2-methoxymethoxyphenyl)chinoxalin <b>216</b>	320
5.9.3	2-(Trimethylsilylethyloxy)phenylboronsäure <b>205</b>	321
5.9.3.1	2-(Trimethylsilylethyloxy)brombenzol <b>206</b>	321
5.9.3.2	2-(Trimethylsilylethyloxy)phenylboronsäure <b>205</b>	322
5.9.4	2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol <b>272</b>	323
5.9.5	Explizite C-H-Aktivierungsversuche an 4-Methoxy-2-nitroacetanilid <b>252</b>	324
5.9.6	Allylierungsversuch von Acetanilid <b>257</b> via C-H-Aktivierung und unerwartete Synthese von 2-Methyl-1-acetylintol <b>264</b>	327
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>328</b>
<b>6.1</b>	<b>Literatur</b>	<b>328</b>
<b>6.2</b>	<b>Kristallstrukturdaten des Diisocyanids <b>212</b></b>	<b>336</b>
6.2.1	Bindungslängen (Å)	337
6.2.2	Bindungswinkel (deg)	338
6.2.3	Torsionswinkel (deg)	339
6.2.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å <sup>2</sup> )	339
6.2.5	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å <sup>2</sup> )	340
<b>6.3</b>	<b>Kristallstrukturdaten des Diisocyanids <b>147</b></b>	<b>341</b>
6.3.1	Bindungslängen (Å)	342

6.3.2	Bindungswinkel (deg)	343
6.3.3	Torsionswinkel (deg)	345
6.3.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	347
6.3.5	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	349
<b>6.4</b>	<b>Kristallstrukturdaten des Dihydroimidazols (<i>R,R</i>)-145</b>	<b>349</b>
6.4.1	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ )	351
6.4.2	Bindungswinkel (deg)	351
6.4.3	Torsionswinkel (deg)	353
6.4.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	354
6.4.5	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	355
<b>6.5</b>	<b>Kristallstrukturdaten der 2-(Trimethylsilylethoxy)phenylboronsäure 205</b>	<b>356</b>
6.5.1	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ )	357
6.5.2	Bindungswinkel (deg)	358
6.5.3	Torsionswinkel (deg)	358
6.5.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	359
6.5.5	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	360
<b>6.6</b>	<b>Kristallstrukturdaten des 4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazols 269</b>	<b>360</b>
6.6.1	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ )	361
6.6.2	Bindungswinkel (deg)	362
6.6.3	Torsionswinkel (deg)	362
6.6.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	362
6.6.5	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	363
<b>6.7</b>	<b>Kristallstrukturdaten des Diisocyanids 241</b>	<b>363</b>
6.7.1	Bindungslängen ( $\text{\AA}$ )	364
6.7.2	Bindungswinkel (deg)	365
6.7.3	Torsionswinkel (deg)	366
6.7.4	Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	366
6.7.5	Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )	368

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Entwicklung neu zugelassener Wirkstoffe in Abhängigkeit ihrer Stereochemie und der Zeit ab 1992 (Daten aus der Literatur <sup>[9]</sup> entnommen).....	2
Abbildung 1-2:	Drei grundlegende Methoden zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen in Anlehnung an die Literatur <sup>[7]</sup> .....	2
Abbildung 1-3:	Anzahl der Publikationen pro Jahr bei einer SciFinder® Suche (Dezember 2011) mit dem Stichwort „organocatalysis“ (blauer Balken) und nach weiterer Einschränkung mit dem Stichwort „hydrogen bonding“ (roter Balken).....	4
Abbildung 1-4:	Einteilung der Organokatalysatoren anhand ihrer Mechanismen mit jeweils einem repräsentativen Vertreter (A: Säure, B: Base, S: Substrat, P: Produkt). <sup>[18]</sup> .....	5
Abbildung 1-5:	Verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten einer Carbonyl- oder Imingruppe durch eine Brønsted-Säure (X = O, NR; Y = korrespondierendes Anion der Brønsted-Säure).....	7
Abbildung 1-6:	Zweifache (obere Reihe) und einfache Protonendonatoren (untere Reihe) mit den jeweiligen pK <sub>a</sub> -Werten gemäß Literatur <sup>[22]</sup> .....	7
Abbildung 1-7:	Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Anbindung eines katalytisch aktiven Zentrums (Kat) an ein lösliches Polymer. ....	9
Abbildung 2-1:	Weitere Beispiele für Monomere zur Darstellung helikal chiraler Polytriarylmethylmethacrylate sowie das Initiatorsystem <b>64</b> zur radikalischen Polymerisation. ....	23
Abbildung 2-2:	Schematische Darstellung der Anbindung einer katalytisch aktiven Funktion an ein helikal chirales Polymerrückgrat, potentielle Rotationsfreiheitsgrade und erwartete Güte des Chiralitätstransfers nach der Arbeitshypothese im Arbeitskreis Reggeline (die markierte Position repräsentiert eine katalytisch aktive Funktion oder Donoratom für ein Metallzentrum). ....	24
Abbildung 2-3:	Polymerer Organokatalysator poly- <b>79</b> <sup>NO</sup> und zwei ausgewählte, chirale Konformationen der Triarylmethyleinheit (rot im Polymer) zur besseren Illustration abstrahiert. ....	28
Abbildung 2-4:	Auswahl an <i>tropos</i> - bzw. konfigurativ semilabilen (obere Reihe) und <i>atropos</i> -Biarylen auf Phenolbasis (Daten aus der Literatur <sup>[70]</sup> entnommen).....	29
Abbildung 2-5:	Asymmetrische Aktivierung eines Katalysators mit einer <i>tropos</i> -Biarylachse in Anlehnung an die Literatur <sup>[69]</sup> . Bezogen auf die Situation in entsprechend designten Polymeren: S-Cat* bzw. R-Cat* sind stereoisomere Konformationen der Biaryleinheiten, S-Act* repräsentiert die helikale Überstruktur des Polymers. ....	30
Abbildung 2-6:	Postuliertes Konformerengleichgewicht auf der Stufe kurzer Oligomere bis zum (Pentachinoxalin)palladium-Komplex. Entstehende Helix nur angedeutet (R <sup>1</sup> = CHO, R <sup>2</sup> = pTol). <sup>[83b]</sup> .....	35
Abbildung 2-7:	Kristallstruktur und Strukturformel des Pentamers <b>98</b> ; Binaphthylinitiatoreinheit (unten), Pd-Terminus (oben), pTol-Gruppen und H-Atome zur besseren Übersicht ausgeblendet, Helix gelb; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pd-C = 2.002, Pd-I = 2.733, Pd-P = 2.2214, Pd-N = 2.144. ABC und BCD definieren jeweils die Ebenen für die Bestimmung des Torsionswinkels zu $\Psi = 150^\circ$ . <sup>[83b]</sup> .....	36



Abbildung 2-8:	UV-Spektrum von Chinoxalin (gestrichelte Linie, 1 mg/100 mL <i>n</i> -Hexan) und berechnete Banden (Balken) entnommen aus der Literatur (JACS <b>1982</b> , 104, 7062) <sup>[88]</sup> .....	37
Abbildung 2-9:	Zwei mögliche Konformere <b>A</b> und <b>B</b> der Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit unter dem Einfluß eines fixen ( <i>P</i> )-helikalen Polychinoxalinrückgrates. <sup>[91a]</sup> .....	48
Abbildung 2-10:	Blick entlang des helikalen Rückgrates (gelbe Atome) eines (Pentachinoxalin)palladium(II)-Komplexes <b>98</b> . Die chirale Initiatoreinheit sowie der PPhMe <sub>2</sub> -Ligand am Pd-Terminus wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. <sup>[83b]</sup> .....	53
Abbildung 2-11:	5,8-bifunktionalisierte Polychinoxaline mit phenolischen Seitenketten und ggf. Funktionalisierung des Chinoxalingerüsts, sowie niedermolekulare Leitstrukturen aus substituierten BINOLen <b>138</b> oder Phosphorsäurederivaten <b>139</b> .....	54
Abbildung 3-1:	Zur Reproduktion und Etablierung der CD-Spektroskopie im Arbeitskreis verwendete literaturbekannte Monomere und Initiatoren. <sup>[83b, 83c, 89]</sup> .....	56
Abbildung 3-2:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>92</b> nach Polymerisation mit dem Diphosphankomplex <b>91</b> unter verschiedenen Bedingungen (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die Bande bei 366 nm zum Vergleich der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert.....	64
Abbildung 3-3:	Anisotroper Faktor $g_{abs}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Polymere poly- <b>92</b> nach Polymerisation mit dem Diphosphankomplex <b>91</b> unter verschiedenen Bedingungen (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die Bande bei 366 nm zur Bestimmung der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert. ....	65
Abbildung 3-4:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>92</b> nach Polymerisation mit den verschiedenen Pd-Initiatoren (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die Bande bei 366 nm zum Vergleich der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert. ....	66
Abbildung 3-5:	Anisotroper Faktor $g_{abs}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Polymere poly- <b>92</b> nach Polymerisation mit verschiedenen Pd-Initiatoren (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die Bande bei 366 nm zur Bestimmung der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert.....	67
Abbildung 3-6:	CD-Spektren der mit verschiedenen Pd-Initiatoren erhaltenen Polymere poly- <b>95</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gepunktete Linie markiert die von Sugimoto maximal erreichte molare Elliptizität; die gestrichelte Linie bei 326 nm markiert die Bande, die zum Vergleich herangezogen wurde.....	70
Abbildung 3-7:	Anisotroper Faktor $g_{abs}$ der Polymere poly- <b>95</b> in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die gestrichelte Linie bei 326 nm markiert die Bande, die zum Vergleich herangezogen wurde. ....	70
Abbildung 3-8:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>92</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie zeigt die Bande an, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften der Polymere benutzt wurde.....	74
Abbildung 3-9:	Anisotroper Faktor $g_{abs}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>92</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Das Maximum der Gangselektivität, sowie die Bande bei 366 nm zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften sind durch die gestrichelten Linien markiert. ....	75
Abbildung 3-10:	Bibliothek der untersuchten symmetrisch substituierten, phenolhaltigen Monomere sortiert nach der <sup>13</sup> C-chemischen Verschiebung des Isocyanidkohlenstoffs und das literaturbekannte <sup>[84a]</sup> Monomer <b>95</b> . ....	77
Abbildung 3-11:	Kristallstrukturen der Monomer <b>131</b> , <b>147</b> und <b>135</b> , für ausgewählte Strukturdaten siehe Tabelle 3-5.....	80



Abbildung 3-12:	Kristallstruktur des Diisocyanids <b>212</b> (ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-N = 1.387 bzw. 1.393, N-C = 1.148 bzw. 1.150; ausgewählte Bindungswinkel [deg]: C-N-C = 177.2 bzw. 177.7). ....	96
Abbildung 3-13:	CD- (durchgezogene Linie) und UV-Spektrum (gestrichelte Linie) der Polymere poly- <b>92</b> (blau, 2.01 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> , 82 %se) und poly- <b>212</b> (rot, 10 mg/250 mL CHCl <sub>3</sub> ; CD-Spektrum skaliert x5).....	99
Abbildung 3-14:	CD-Spektren der Polymere aus Tabelle 3-7 des Benzyl-geschützten Diisocyanids <b>212</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenlänge an der die Polymere in ihren chiroptischen Eigenschaften verglichen wurden. ....	101
Abbildung 3-15:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>212</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenlänge an der die Polymere in ihren chiroptischen Eigenschaften verglichen wurden. ....	101
Abbildung 3-16:	a) Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly- <b>212</b> (Tabelle 3-7, #4, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ); b) CD-Spektren vor (schwarz) und nach (rot) dem Erhitzen in Benzol für vier Tage.....	102
Abbildung 3-17:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>209</b> , die unter Einstrahlung von Mikrowellen erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	105
Abbildung 3-18:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>209</b> , die unter Einstrahlung von Mikrowellenstrahlung erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	105
Abbildung 3-19:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>209</b> , die durch Polymerisation von 40 Äquivalenten <b>209</b> bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	106
Abbildung 3-20:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>209</b> , die durch Polymerisation von 40 Äquivalenten <b>209</b> bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	107
Abbildung 3-21:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>209</b> , die durch Polymerisation mit variablem Monomer/Initiator-Verhältnis bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	108
Abbildung 3-22:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>209</b> , die durch Polymerisation mit variablem Monomer/Initiator-Verhältnis bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	108
Abbildung 3-23:	Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly- <b>209</b> (Tabelle 3-8, #1, 3.5 mg/100 mL MTBE). ....	109
Abbildung 3-24:	CD- und UV-Spektrum von poly- <b>209</b> erhalten mit dem Ni-basierten Initiator <b>103</b> (1.70 mg/100mL CHCl <sub>3</sub> ). Das Maximum der CD-Kurve ist bei 347 nm mit einer gestrichelten Linie markiert.....	110
Abbildung 3-25:	CD- und UV-Spektrum von poly- <b>215</b> (1.90 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). Das Maximum der CD-Kurve ist bei 347 nm mit einer gestrichelten Linie markiert.....	112

Abbildung 3-26:	CD- und UV-Spektren der Polymere poly- <b>209</b> (4.1 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) und durch Behandlung mit HCl entschütztes poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> (4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> , Tabelle 3-9, #1).....	113
Abbildung 3-27:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für poly- <b>92</b> vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) der Behandlung mit BF <sub>3</sub> -Etherat. Die abgelesenen Werte für den <i>screw sense excess</i> gemäß der Skala von Sugimoto sind eingezeichnet. ....	116
Abbildung 3-28:	Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> (Tabelle 3-9, #7, 2.08 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). ....	117
Abbildung 3-29:	Ausschnitt der temperaturabhängigen <sup>1</sup> H-NMR-Spektren in DMSO-d <sub>6</sub> des Diisocyanids <b>218</b> . ....	120
Abbildung 3-30:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>218</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). ....	121
Abbildung 3-31:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly- <b>218</b> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die Bande bei 360 nm, die zum Vergleich herangezogen wurde, ist mit einer gestrichelten Linie markiert. ....	122
Abbildung 3-32:	a) Temperaturabhängige CD-Spektren von poly- <b>218</b> (2.15 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ); b) anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ für poly- <b>218</b> nach der Polymerisation (rot) und nach Erhitzen für 45 h auf 70°C in CHCl <sub>3</sub> (blau, Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). ....	122
Abbildung 3-33:	CD-Spektren der entschützten Polymere poly- <b>218</b> <sup>OH</sup> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	124
Abbildung 3-34:	Berechneter anisotroper Faktor in Abhängigkeit der Wellenlänge der entschützten Polymere poly- <b>218</b> <sup>OH</sup> (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde. ....	124
Abbildung 3-35:	a) Temperaturabhängige CD-Spektren von poly- <b>218</b> <sup>OH</sup> (Tabelle 3-11, #1, 1.80 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ); b) berechneter anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ nach dem Erhitzen einer Probe auf 130°C in Benzol. ....	125
Abbildung 3-36:	Von Schaus et al. untersuchte Katalysatoren bei der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zur Synthese von Enon <b>225</b> . <sup>[21]</sup> ....	126
Abbildung 3-37:	Diverse Biphenolderivate mit angegebenen O-O-Bindungsabständen in den Kristallstrukturen. Für BINOL <b>84</b> werden 3.4 Å für das reine Enantiomer und 3.8 Å für das Racemat berichtet. <sup>[148]</sup> ....	129
Abbildung 3-38:	Öffnung des Epoxids <b>13</b> zum Aminoalkohol <b>15</b> in 2-Butanon; Molenbrüche $x$ gegen Zeit $t$ nach GC-Analyse (Tabelle 3-13, #1 bis #5).....	131
Abbildung 3-39:	Öffnung des Epoxids <b>13</b> zum Aminoalkohol <b>15</b> ohne Lösungsmittel; Molenbrüche $x$ gegen Zeit $t$ nach GC-Analyse (Tabelle 3-13, #6 bis #10).....	132
Abbildung 3-40:	Abnahme des Eduktes Zimtaldehyd <b>6</b> relativ zu dem internen Standard Decan während der Diels-Alder-Reaktion (Reaktionsverfolgung mittels GC). ....	136
Abbildung 3-41:	Strukturanpassung bisher untersuchter, phenolisch substituierter Polychinoxaline (links) unter Generierung des Biphenolfragmentes (rechts). ....	137
Abbildung 3-42:	a) Ausschnitt des gemessenen ESI-Massenspektrum und b) berechnete Isotopenverteilung für ein Fragmentation des Pd-Komplexes <b>254</b> ; c) Ausschnitt des gemessenen EI-Massenspektrum und d) berechnete Isotopenverteilung für ein Fragmentation des Pd-Komplexes <b>255</b> . ....	142
Abbildung 3-43:	Ausschnitt des <sup>1</sup> H-NMR-Spektrums des Diisocyanids <b>241</b> in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	149

Abbildung 3-44:	CD-Spektren der Polymere poly- <b>241</b> aus Tabelle 3-15 (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die für den Vergleich ausgewählte Bande bei 358 nm. ....	152
Abbildung 3-45:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ der Polymere poly- <b>241</b> aus Tabelle 3-15 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die für den Vergleich ausgewählte Bande bei 358 nm. ....	153
Abbildung 3-46:	Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly- <b>241</b> (Tabelle 3-15, #2, 2.21 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). ....	153
Abbildung 3-47:	CD- und UV-Spektrum des Polymers poly- <b>282</b> (1.65 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). Das Maximum des CD-Spektrums bei 357 nm ist mit einer gestrichelten Linie markiert. ....	154
Abbildung 3-48:	CD-Spektren der entschützten Polymere poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> (Tabelle 3-16, Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). ....	157
Abbildung 3-49:	Anisotroper Faktor $g_{\text{abs}}$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge der entschützten Polymere poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> (Tabelle 3-16, Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). ....	157
Abbildung 3-50:	Temperaturabhängige CD-Spektren von poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> (2.08 mg/100 mL, Lösungsmittel CHCl <sub>3</sub> ). ....	158
Abbildung 3-51:	CD- (durchgezogene Linie) und UV-Spektrum (gestrichelte Linie) des Copolymers poly- <b>284-co-285</b> (2.18 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> /DMSO 96/4, v/v). ....	162
Abbildung 3-52:	Temperaturabhängige CD-Spektren des Copolymers poly- <b>284-co-285</b> (2.18 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> /DMSO 96/4, v/v). ....	163
Abbildung 3-53:	Drehwerte $[\alpha]^{20}$ in Abhängigkeit der Wellenlänge der geschützten, phenolisch substituierten Polychinoxaline poly- <b>212</b> , poly- <b>209</b> , poly- <b>218</b> und poly- <b>241</b> , sowie die der literaturbekannten Polymere poly- <b>95</b> und poly- <b>92</b> zum Vergleich. ....	166
Abbildung 4-1:	Monomere <b>92</b> und <b>95</b> , sowie Initiatoren <b>118</b> , <b>91</b> , <b>101</b> und <b>103</b> nach Ito und Sugimoto et al., außerdem der in dieser Arbeit gefundene Precursor <b>141</b> . ....	167
Abbildung 4-2:	Übersicht der synthetisierten phenolischen Diisocyanide mit Gesamtausbeute für die längste lineare Sequenz. ....	168
Abbildung 4-3:	Qualitative Einordnung phenolisch substituierter Diisocyanide nach ihrer beobachteten Geschwindigkeit bei der Homopolymerisation mit dem Pd-basierten Initiator <b>91</b> bei RT. ....	169
Abbildung 4-4:	a) Repräsentative CD-Spektren und b) UV-Spektren der geschützten, phenolisch substituierten Polychinoxaline poly- <b>212</b> , poly- <b>209</b> , poly- <b>218</b> und poly- <b>241</b> , sowie die der literaturbekannten Polymere poly- <b>95</b> und poly- <b>92</b> zum Vergleich. ....	171
Abbildung 4-5:	Funktionsverteilung in erfolgreichen BINOL-basierten Katalysatoren bzw. Liganden und geforderte Strukturanpassung der anvisierten Polychinoxaline. ....	174
Abbildung 5-1:	CD- und UV-Spektrum des Initiators (S,S)- <b>141</b> (4.88 mg/100mL MTBE). ....	262
Abbildung 5-2:	CD- und UV-Spektrum der ersten Charge (S,S)- <b>118</b> /(S,S)- <b>91</b> (15/85; 10 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). ....	264
Abbildung 5-3:	CD- und UV-Spektrum der zweiten Charge (S,S)- <b>118</b> /(S,S)- <b>91</b> (31/69; 4.41 mg/100 mL MTBE). ....	264
Abbildung 5-4:	CD- und UV-Spektrum des Monophosphankomplexes (S,S)- <b>118</b> (2.05 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). ....	265
Abbildung 5-5:	CD- und UV-Spektrum des Initiators (S,S)- <b>101</b> (2.05 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ). ....	266

Abbildung 5-6:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 10/30/1).....	268
Abbildung 5-7:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	269
Abbildung 5-8:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	269
Abbildung 5-9:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	270
Abbildung 5-10:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.58 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	270
Abbildung 5-11:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.89 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	271
Abbildung 5-12:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.35 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	271
Abbildung 5-13:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.01 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	272
Abbildung 5-14:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.03 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	273
Abbildung 5-15:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.64 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	273
Abbildung 5-16:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.21 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	274
Abbildung 5-17:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.45 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	274
Abbildung 5-18:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.42 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	275
Abbildung 5-19:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>95</b> (M/I = 40/1).....	276
Abbildung 5-20:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>95</b> (M/I = 40/1).....	276
Abbildung 5-21:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>95</b> (M/I = 40/1).....	277
Abbildung 5-22:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.83 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>95</b> (M/I = 40/1).....	278
Abbildung 5-23:	GPC-Chromatogramm (Eluent THF) von poly- <b>135</b> (M/I = 15/1).....	278
Abbildung 5-24:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>146</b> (M/I = 40/1).....	280
Abbildung 5-25:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.25 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>146</b> (M/I = 40/1).....	280
Abbildung 5-26:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 10 mg/250 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>212</b> (M/I = 40/1).....	281
Abbildung 5-27:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 10 mg/250 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>212</b> (M/I = 40/1).....	282
Abbildung 5-28:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>212</b> (M/I = 40/1).....	283
Abbildung 5-29:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>212</b> (M/I = 40/1).....	283

Abbildung 5-30:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2 mg/50 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>212</b> (M/I = 40/1).....	284
Abbildung 5-31:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1).....	285
Abbildung 5-32:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 3.5 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	285
Abbildung 5-33:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	286
Abbildung 5-34:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.03 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1).....	286
Abbildung 5-35:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.20 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	287
Abbildung 5-36:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	288
Abbildung 5-37:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	288
Abbildung 5-38:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	289
Abbildung 5-39:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	289
Abbildung 5-40:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL MTBE) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1). ....	290
Abbildung 5-41:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.90 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>215</b> (M/I = 40/1).....	291
Abbildung 5-42:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.15 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> (M/I = 40/1).....	291
Abbildung 5-43:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.08 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> (M/I = 40/1).....	292
Abbildung 5-44:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.17 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> (M/I = 40/1).....	293
Abbildung 5-45:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.62 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 40/1).....	293
Abbildung 5-46:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.21 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 40/1).....	294
Abbildung 5-47:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.71 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 40/1).....	295
Abbildung 5-48:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.16 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 40/1).....	295
Abbildung 5-49:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.91 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 25/1).....	296
Abbildung 5-50:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.75 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> (M/I = 20/1).....	296
Abbildung 5-51:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.65 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>282</b> (M/I = 40/1).....	297
Abbildung 5-52:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.35 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	299
Abbildung 5-53:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.39 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	299



Abbildung 5-54:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.13 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>92</b> (M/I = 40/1).....	300
Abbildung 5-55:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.68 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>95</b> (M/I = 40/1).....	300
Abbildung 5-56:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.68 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> (M/I = 40/1).....	301
Abbildung 5-57:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	303
Abbildung 5-58:	CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.32 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>120/1</sub> <sup>OH</sup> .....	304
Abbildung 5-59:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.07 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>120/1</sub> <sup>OH</sup> .....	304
Abbildung 5-60:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.53 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>80/1</sub> <sup>OH</sup> .....	305
Abbildung 5-61:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.33 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	305
Abbildung 5-62:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.71 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>60/1</sub> <sup>OH</sup> .....	306
Abbildung 5-63:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.08 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>209</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	306
Abbildung 5-64:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.80 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	307
Abbildung 5-65:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.70 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	307
Abbildung 5-66:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.81 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>218</b> <sub>40/1</sub> <sup>OH</sup> .....	308
Abbildung 5-67:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.55 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> <sub>20/1</sub> <sup>OH</sup> .....	309
Abbildung 5-68:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.87 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> <sub>25/1</sub> <sup>OH</sup> .....	309
Abbildung 5-69:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.43 mg/100 mL CHCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>241</b> <sub>20/1</sub> <sup>OH</sup> .....	310
Abbildung 5-70:	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.18 mg/100 mL (CHCl <sub>3</sub> /DMSO 96/4, v/v)) von poly- <b>284-co-285</b> .....	311

# Verzeichnis der Schemata

Schema 1-1:	Initiale Beispiele von List et al. zur Enamin-Katalyse (oben) <sup>[12]</sup> und MacMillan zur Iminium-Katalyse (unten) <sup>[13]</sup> .....	4
Schema 1-2:	Epoxidöffnung nach Hine et al. katalysiert durch Brønsted-Säuren. <sup>[16]</sup> .....	6
Schema 1-3:	Mukaiyama Aldol-Reaktion unter Verwendung eines Ti-Komplexes mit niedermolekularen ( <b>19a,b</b> ) bzw. polymeren Liganden ( <b>20</b> ). <sup>[26]</sup> .....	9
Schema 1-4:	Einsatz von rigiden, stereoregulären Polybinaphtholen nach Pu et al. in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd <b>16</b> . <sup>[27]</sup> .....	10
Schema 1-5:	Asymmetrische Hydrierung unter Verwendung des helikal chiralen Liganden PHelix <b>24</b> <sup>[28]</sup> und stereoselektive Addition an Nitroolefine katalysiert durch den helikal chiralen Organokatalysator <b>27</b> <sup>[29]</sup> (pBQ: <i>p</i> -Benzochinon). .....	11
Schema 2-1:	Ausgewählte Monomere, Initiatoren und helikal chirale Polyisocyanate. ....	14
Schema 2-2:	Beispiele zur Darstellung helikal chiraler Polyacetylene ( <i>q</i> : Persistenzlänge). ....	15
Schema 2-3:	Synthese eines helikal chiralen Polyacetylen poly- <b>39-co-40</b> aus der scalemischen Mischung nach kinetischer Racematspaltung des Alkohols <i>rac-39</i> . <sup>[40]</sup> .....	16
Schema 2-4:	Konservierung der induzierten helikalen Überstruktur in Polyacetylenen („Macromolecular Helicity Memory“, <i>h</i> : helikal chiral). <sup>[42]</sup> .....	17
Schema 2-5:	Darstellung von helikal chiralen Polyguanidinen: Ausgewählte Kombinationen chiraler und achiraler Monomere und Initiatoren. ....	18
Schema 2-6:	Retrosynthese von Carbodiimiden und mögliche Verteilung von Funktionalitäten zur Beeinflussung der makroskopischen Eigenschaften. ....	18
Schema 2-7:	Gangselektive Polymerisation des auf L-Alanin-basierenden Isocyanids <b>50</b> mit verschiedenen Initiatoren unter verschiedenen Bedingungen. <sup>[49-51]</sup> .....	20
Schema 2-8:	Polymerisation des <i>ortho</i> -substituierten, sterisch anspruchsvollen Isocyanids <b>52</b> durch den Rh-Initiator <b>53</b> . <sup>[52]</sup> .....	21
Schema 2-9:	Schematische Darstellung der Studie des Abstandes des chiralen Zentrums zur Isocyanidfunktion. <sup>[30a]</sup> .....	21
Schema 2-10:	Induktion einer chiralen Überstruktur in ein Polyisocyanid poly- <b>54Na</b> und Weitergabe der chiralen Information an ein vorher achirales Polyacetylen poly- <b>55</b> ·HCl (blau: Polyisocyanid, rot: Polyacetylen, <i>h</i> : helikal chiral). <sup>[30a, 54]</sup> .....	22
Schema 2-11:	Gangselektive Polymerisation von Methacrylat <b>57</b> induziert durch eine chirale Endgruppe (rechts) oder eine chirale Ligandensphäre am wachsenden Kettenende (links). <sup>[30a, 55]</sup> .....	23
Schema 2-12:	Asymmetrische Hydrierung von Z-Acetamidozimtsäure <b>66</b> in Gegenwart eines helikal chiralen Polyisocyanats poly- <b>65-co-33</b> . <sup>[59]</sup> .....	25
Schema 2-13:	Addition von Diethylzink an Benzaldehyd <b>16</b> unter Verwendung von helikal chiralen Polyisocyanaten <sup>[60]</sup> bzw. Polyacetylenen <sup>[61-62]</sup> als Katalysatoren. ....	26
Schema 2-14:	Epoxidierung von Chalkon <b>72</b> durch Poly-L-alanine mit verschiedenen Kettenlängen. <sup>[64]</sup> .....	27
Schema 2-15:	Asymmetrische allylische Substitution in Gegenwart des bispyridyl-haltigen Polytriarylilmethylmethacrylates poly- <b>57-co-62</b> . <sup>[59, 66]</sup> .....	27

Schema 2-16:	Allylübertragung katalysiert durch das <i>N</i> -Oxid des Polytriarylmethylmethacrylates poly- <b>79</b> . <sup>[67]</sup> .....	28
Schema 2-17:	Asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester <b>25</b> in Gegenwart des Liganden PHelix <b>85</b> nach Reetz et al. <sup>[74]</sup> .....	31
Schema 2-18:	Reduktion des Imins <b>88</b> katalysiert durch das polymere Phosphorsäurederivat poly- <b>86-co-87</b> . <sup>[58b]</sup> .....	32
Schema 2-19:	Pd-basierter Initiator <b>91</b> sowie Monomere <b>92</b> und <b>95</b> als Bestandteil des Initiators; verkürzte Retrosynthese mit farblich hervorgehobenen, zentralen Strukturmotiven .....	34
Schema 2-20:	Synthese des Referenzpolymers penta- <b>95</b> -poly- <b>92</b> , welches durch die Vorgehensweise bei der Synthese von Ito et al. als diastereomerenrein aufgefasst wurde. <sup>[83b, 83c]</sup> .....	38
Schema 2-21:	Synthese helikal chiraler Polychinoxaline durch statistische Copolymerisation achiraler ( <b>92</b> ) und chiraler ( <b>102</b> ) Monomere. <sup>[87]</sup> .....	39
Schema 2-22:	Polymerisation des Monomers <b>92</b> mit dem Ni-basierten Initiator <b>103</b> . Daten gemäß Literatur <sup>[89]</sup> .....	41
Schema 2-23:	Blockcopolymerisation des Diisocyanids <b>92</b> mit dem chiralen Monoisocyanid <b>106</b> durch den achiralen Initiator <b>105</b> . <sup>[90]</sup> .....	41
Schema 2-24:	Blockpolymerisation des Diisocyanids <b>92</b> mit dem achiralen Monoisocyanid <b>106</b> durch den chiralen Initiator <b>103</b> . <sup>[90]</sup> .....	42
Schema 2-25:	Beispiele für den Einfluss des Lösungsmittels (Inversion) und der Kettenlänge (Ausmaß) auf die Gangrichtung von Polychinoxalinen auf der Basis des chiralen Monomers ( <i>R,R</i> )- <b>102</b> (1,1,2-TCE: 1,1,2-Trichlorethan). <sup>[87]</sup> .....	43
Schema 2-26:	Triblockpolymer ( <i>P</i> )-PQXphos( <i>l-m-n</i> ) und zugrunde liegende Monomere <b>92</b> und <b>108</b> . Die Indizes geben die Länge der Blöcke anhand der eingesetzten Äquivalente des Monomers an. <sup>[91c]</sup> .....	44
Schema 2-27:	Hydrosilylierung von Styrol in Gegenwart eines Phosphor-haltigen, helikal chiralen Polychinoxalins PQXphos(10-1-10) als Ligand nach Literatur. <sup>[91c]</sup> .....	44
Schema 2-28:	Synthese der schematisch dargestellten, hochmolekularen, Phosphor-haltigen Polychinoxaline aus den entsprechenden Monomeren und Initiatoren; Indizes <i>l,m,n</i> repräsentieren den Anteil im Polymer PQXphos( <i>l-m-n</i> ). Schaltbarkeit durch Wahl des Lösungsmittels ebenfalls schematisch angedeutet. <sup>[91b]</sup> .....	45
Schema 2-29:	Hydrosilylierung von Styrol <b>109</b> in Gegenwart eines Phosphor-haltigen, helikal chiralen Polychinoxalins PQXphos(0-950-50) als Ligand nach Literatur. <sup>[91b]</sup> .....	46
Schema 2-30:	Synthese des schematisch abgebildeten Liganden ( <i>P</i> )-PQXphos <b>113</b> (2-Nap: 2-Naphthyl) als polymeres Analogon zu ( <i>S</i> )-KenPhos ( <i>S</i> )- <b>114</b> . <sup>[91a]</sup> .....	47
Schema 2-31:	Asymmetrischen Suzuki-Miyaura Reaktion unter Verwendung eines Phosphor-haltigen, helikal chiralen Polychinoxalins als Ligand. <sup>[91a]</sup> .....	47
Schema 2-32:	Übergang des Diphosphan- <b>91</b> zum Monophosphan-Komplex <b>118</b> unter Oxidation eines Phosphanliganden. <sup>[58a]</sup> .....	49
Schema 2-33:	Donor-Akzeptor-substituierte Monomere <b>121</b> und <b>123</b> und der gemeinsame Vorläufer Benzothiadiazol <b>122</b> , sowie die entsprechenden Polymerisationen. <sup>[58a, 93]</sup> .....	50
Schema 2-34:	Allylübertragung von Allyltrichlorsilan <b>77</b> auf Benzaldehyd <b>16</b> katalysiert durch das polymere <i>N</i> -Oxid poly- <b>121</b> <sup>NO</sup> . <sup>[58a]</sup> .....	51
Schema 2-35:	Synthese der bisphenolisch substituierten Diisocyanide <b>131</b> und <b>135</b> mittels one-pot Suzuki-Reaktion im Auftaktschritt; rechts unten: Strukturformel des Pd-Precursors PEPPSI <sup>TM</sup> -IPr <b>126</b> . <sup>[95]</sup> .....	52



Schema 3-1:	Synthese des Formyl-geschützten Initiators mit Chinoxalineinheit als Gemisch <b>118/91</b> und explizite Darstellung des Komplexes <b>141</b> ohne diese Einheit. ....	57
Schema 3-2:	Synthese der beiden enantiomeren Arylchloride <b>142</b> und <i>ent</i> - <b>142</b> , sowie Kristallstruktur des Imidazols <i>ent</i> - <b>145</b> ; ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-Cl = 1.73, C=N = 1.29, C <sub>q</sub> -N = 1.38. ....	71
Schema 3-3:	Synthese des Ni-basierten Initiators (S,S)- <b>103</b> . ....	72
Schema 3-4:	Darstellung der TIPS- und MOM-geschützten Monomere <b>147</b> und <b>146</b> ; rechts unten: Strukturformel des Pd-Precursors PEPPSI <sup>TM</sup> -IPr <b>126</b> . ....	78
Schema 3-5:	Insertionsreaktionen verschiedenartig substituierter Monoisocyanobenzole mit Pd(II)-Komplexen (Xyl = Xylyl). <sup>[86b, 114]</sup> ....	82
Schema 3-6:	Insertionsreaktionen zweier Isocyanide mit einem Pd-Komplex mit sterisch anspruchsvollerem Arylrest. <sup>[86b]</sup> ....	83
Schema 3-7:	Retrosynthetische Analyse unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide des Typs <b>168</b> (PG = Schutzgruppe, Alk = <i>n</i> -Alkylrest). ....	84
Schema 3-8:	Polymerisationsgeschwindigkeiten für die Monomere <b>92</b> und <b>95</b> (oben), mögliche Konstitutionen bei der Polymerisation unsymmetrisch substituierter Monomere des Typs <b>168</b> (unten). ....	85
Schema 3-9:	Synthese unsymmetrisch substituierter Benzothiadiazole via Weg <b>A</b> ) C <sub>sp2</sub> -C <sub>sp2</sub> - vor C <sub>sp3</sub> -C <sub>sp2</sub> -Kupplung oder Weg <b>B</b> ) C <sub>sp3</sub> -C <sub>sp2</sub> vor C <sub>sp2</sub> -C <sub>sp2</sub> -Kupplung. ....	87
Schema 3-10:	Mechanistische Vorstellung zur Entstehung dehalogener Nebenprodukte während der Kreuzkupplungsreaktion von Benzothiadiazol <b>96</b> mit Hexylmetallorganen (OA = oxidative Addition, TM = Transmetallierung, RE = reduktive Eliminierung, β-HE = β-Hydrid-Eliminierung). ....	90
Schema 3-11:	Versuchte Einführung der β-Trimethylsilylethylgruppe am Testsubstrat <b>127</b> (oben) und plausible Erklärung des Scheiterns der Reaktion gemäß Literatur <sup>[125]</sup> (unten). ....	91
Schema 3-12:	Bekannte Synthesemethoden zur Schützung von Phenolen mit der TMSE-Gruppe; oben: Mitsunobu-Reaktion (vinyloges Carbonsäurefragment rot), <sup>[124]</sup> unten: nukleophile aromatische Substitution. <sup>[126]</sup> ....	92
Schema 3-13:	Ausgewählte Beispiele für die Kupfer-katalysierte Synthese von Arylalkylethern nach Buchwald (oben: <i>neat</i> -Bedingungen, unten: in Toluol als Lösungsmittel). <sup>[127]</sup> ....	93
Schema 3-14:	Retrosynthese des TMSE-geschützten Benzothiadiazols <b>204</b> unter Verwendung der Arylalkylethersynthese nach Buchwald. ....	93
Schema 3-15:	Synthese der TMSE-geschützten Boronsäure <b>205</b> (oben) und Suzuki-Kupplung zum TMSE-geschützten Benzothiadiazol <b>204</b> (unten); Kristallstruktur der Boronsäure <b>205</b> , ausgewählte Bindungslänge [Å]: C-B = 1.544. ....	94
Schema 3-16:	Synthese der unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Diisocyanide <b>207</b> , <b>210</b> und <b>213</b> . ....	95
Schema 3-17:	Polymerisation des Diisocyanids <b>209</b> mit dem Ni-basierten Initiator <b>103</b> . ....	110
Schema 3-18:	Polymerisation des TMSE-geschützten Diisocyanids <b>215</b> mit dem Initiatorgemisch <b>118/91</b> . ....	111
Schema 3-19:	Entschützungsversuche an Referenzsubstanzen: MOM-geschütztes Chinoxalin <b>216</b> und Polymer poly- <b>92</b> <sub>40/1</sub> . ....	115
Schema 3-20:	Verkürzte Retrosynthese des Diisocyanids <b>218</b> mit einer Etherfunktion als labiler Donor in späteren katalytischen Applikationen. ....	118

Schema 3-21:	Synthese des Diisocyanids <b>218</b> via zweifacher Suzuki-Kupplung und etablierter Transformation des Benzothiadiazolmotivs in Diisocyanidfunktionalitäten. ....	119
Schema 3-22:	Literaturbeispiele für die Epoxidöffnung katalysiert durch 1,8-Biphenylendiol <b>12</b> (oben) <sup>[16a]</sup> und ( <i>R</i> )-PHANOL ( <i>R</i> )- <b>229</b> (unten) <sup>[150]</sup> .....	129
Schema 3-23:	Diels-Alder Reaktion von Methacrolein <b>234</b> und Cyclopentadien <b>7</b> katalysiert durch Aluminiumkomplexe ausgewählter (phenolischer) Liganden. <sup>[99a, 151a, 152]</sup> .....	133
Schema 3-24:	Reaktion eines phenolischen Liganden mit Diethylaluminiumchlorid in Toluol zu einer dimeren Spezies <b>240</b> und in THF unter Inkorporation eines Solvensmoleküls zu dem monomeren Komplex <b>239</b> . <sup>[151c]</sup> .....	134
Schema 3-25:	Retrosynthese des Diisocyanids <b>241</b> und retrosynthetische Ansätze zur Synthese des Benzothiadiazols <b>242</b> via <b>A</b> ) regiodifferenzierende Kreuzkupplung oder <b>B</b> ) sequentieller Einführung der Substituenten. Durch die rote Markierung soll die Stufe der Funktionalisierung dieser C-Atome im Gesamtplan verdeutlicht werden. ....	138
Schema 3-26:	Synthese O-Acetyl und O-Methyl geschützter 2-Nitroacetanilidderivate <b>245</b> und <b>252</b> aus Paracetamol <b>246</b> . ....	140
Schema 3-27:	Untersuchte Protokolle zur Alkylierung von Acetanilid <b>245</b> durch C-H-Aktivierung (TFA = Trifluoressigsäure, BQ = <i>p</i> -Benzochinon). ....	141
Schema 3-28:	Erfolgreiche C-H-Aktivierung des Acetanilids <b>252</b> resultierend in den dimeren Pd-Komplexen <b>254</b> und <b>255</b> . ....	142
Schema 3-29:	Versuchte Alkylierung mit dem isolierten Pd-Dimer <b>254</b> . ....	143
Schema 3-30:	Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Acetanilid <b>257</b> nach Glorius et al. <sup>[164]</sup> .....	143
Schema 3-31:	Rh-katalysierte C-H-Aktivierung des Hydroxylimins <b>259</b> nach Ellman et al. <sup>[165]</sup> .....	144
Schema 3-32:	Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Acetanilid <b>257</b> und Umsetzung mit Allylacetat zu 2-Methylindol <b>264</b> , erwartetes Acetanilid <b>265</b> grau dargestellt. ....	144
Schema 3-33:	Synthese des Schlüsselintermediates Benzothiadiazol <b>273</b> durch schrittweise Kreuzkupplung; Kristallstruktur des Benzothiadiazols <b>269</b> , ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-Br = 1.883, C=C = 1.349, C-C = 1.425, C-C = 1.363. ....	146
Schema 3-34:	Synthese der bisphenolischen Diisocyanide <b>241</b> und <b>282</b> und Kristallstruktur des Monomers <b>241</b> (ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-N = 1.39 bzw. 1.40, N≡C = 1.141 bzw. 1.151; ausgewählte Bindungswinkel [deg]: C-N-C = 176.5 bzw. 177.9). ....	148
Schema 3-35:	Polymerisation des Dioxepin-haltigen Diisocyanids <b>282</b> bei Raumtemperatur. ....	154
Schema 3-36:	Synthese des statistischen polymeren Phosphorsäurederivates poly- <b>284</b> -co- <b>285</b> durch Modifikation am Polymer. ....	161
Schema 4-1:	Übersicht der dargestellten, phenolisch substituierten Polychinoxaline sowie Entschützungsreaktion und Modifikation am Polymer. ....	170
Schema 4-2:	Übersicht der durchgeführten Katalysereaktionen unter Beteiligung eines helikal chiralen Polychinoxalins mit phenolischen Substituenten. ....	172
Schema 4-3:	Mögliche Synthese von Blockcopolymeren zur indirekten Quantifizierung der Gangselektivität bei der Polymerisation von unsymmetrisch substituierten Monomeren (z. B. <b>209</b> blau) durch einen Block des literaturbekannten Monomers <b>92</b> . ....	173

Schema 4-4:	Auswahl von drei synthetischen Transformationen, um die in katalytischen Applikationen erfolgreichen BINOL-basierten Strukturen noch stärker nachzuahmen. ....	175
Schema 4-5:	Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konstitution der Wiederholungseinheiten (oben); mögliche Aufgabenverteilung auf verschiedene Monomersorten analog zur Vorgehensweise von Suginome et al. (unten).....	177
Schema 4-6:	Darstellung von Phosphiten oder Phosphoramiditen auf Basis von Polychinoxalinen und Liganden ( <i>R</i> )- <b>297</b> und ( <i>R</i> )- <b>296</b> als niedermolekulare Beispiele. ....	178
Schema 4-7:	Lewis-saurer und Lewis-basische Organokatalysator <b>299</b> <sup>[178]</sup> und mögliches Monomer <b>301</b> zu Darstellung derartiger Polychinoxaline poly- <b>300</b> .....	178
Schema 4-8:	Literaturbeispiel zur C-H-Aktivierung von Dihydroimidazol <b>302</b> (oben) <sup>[181]</sup> und potentielle Anwendung dieser Methode zur Vereinfachung der Synthese des Initiators <b>101</b> (unten).....	179

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Übersicht der in der Literatur beschriebenen Initiatoren zur Polymerisation des Diisocyanids <b>92</b> mit der größten Gangselektivität und ihre Quantifizierung in Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung. ....	40
Tabelle 3-1:	Polymerisation des Diisocyanids <b>92</b> mit verschiedenen Pd-Initiatoren und unter verschiedenen Bedingungen. ....	61
Tabelle 3-2:	Polymerisation des Diisocyanids <b>95</b> mit verschiedenen Pd-Initiatoren. ....	68
Tabelle 3-3:	Polymerisation der Diisocyanide <b>92</b> und <b>95</b> mit dem Nickel-Initiator <b>103</b> . ....	73
Tabelle 3-4:	Polymerisationsversuche mit den symmetrisch substituierten, phenolhaltigen Monomeren. ....	79
Tabelle 3-5:	Ausgewählte Kristallstrukturdaten der phenolisch substituierten Diisocyanide <b>131</b> , <b>147</b> , <b>135</b> und des literaturbekannten Diisocyanids <b>95</b> . ....	81
Tabelle 3-6:	Optimierung der Einführung des Hexylsubstituenten durch Kreuzkupplungsreaktion am Benzothiadiazol <b>96</b> . ....	89
Tabelle 3-7:	Polymerisation des Benzyl-geschützten Diisocyanids <b>212</b> . ....	98
Tabelle 3-8:	Polymerisation des MOM-geschützten Diisocyanids <b>209</b> . ....	103
Tabelle 3-9:	Saure Entschützung des MOM-geschützten Polymers poly- <b>209</b> . ....	114
Tabelle 3-10:	Polymerisation des Diisocyanids <b>218</b> . ....	120
Tabelle 3-11:	Entschützung des MOM-geschützten Polymers poly- <b>218</b> . ....	123
Tabelle 3-12:	Ergebnisse der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit verschiedenen Brønsted-Säuren. ....	127
Tabelle 3-13:	Epoxidöffnung von Phenylglycidylether <b>13</b> mit Diethylamin <b>14</b> unter Verwendung verschiedener Katalysatoren. ....	130
Tabelle 3-14:	Al-katalysierte Diels-Alder-Reaktion von Zimtaldehyd <b>6</b> und Cyclopentadien <b>7</b> unter Verwendung verschiedener polymerer Liganden. ....	135
Tabelle 3-15:	Polymerisation des Diisocyanids <b>241</b> unter verschiedenen Bedingungen. ....	151
Tabelle 3-16:	Entschützung des Polymers poly- <b>241</b> mit BF <sub>3</sub> -Etherat. ....	155
Tabelle 3-17:	Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch das Polymer poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> . ....	159
Tabelle 3-18:	Reduktion des PMB-geschützten Imins <b>88</b> mit Hantzsch-Dihydropyridin <b>89</b> . ....	164

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

(S,S)IQPdI(PPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(S,S)-[[[1-Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]phen-2-yl]-5,8-bis( <i>p</i> -tolyl)-chinoxalin-2-yl]iodobis(dimethylphenylphosphan)-palladium(II)
abs.	absolutiert
aq.	wässrig
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	achiraler Initiatorrest
Ar*	chiraler Initiatorrest
B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub>	Bis(pinacolato)diboron
br	breit
CD	Circular Dichroismus
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DMEA	Dimethylethylamin
DMG	directed metalation group
DP	Polymerisationsgrad/Anzahl der Wiederholungseinheiten
E	Diethylether
ee	Enantiomerenüberschuss
EE	Essigester
EI-MS	Elektronenstoß-Massenspektrometrie
ESI-MS	Elektronenspray-Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
HRMS	high resolution mass spectroscopy
Ini	achiraler Initiatorrest
Ini*	chiraler Initiatorrest
IR	Infrarotspektroskopie
m	Multipllett
M <sub>n</sub>	zahlenmittleres Molekulargewicht
M <sub>w</sub>	gewichtsmittleres Molekulargewicht
M <sub>p</sub>	Molekulargewicht am Peakmaximum des GPC-Chromatogramm
min	Minuten
MOM	Methoxymethyl
MW	microwave (Reaktion unter Einstrahlung von Mikrowellen)
n	Kettenlänge

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PEPPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation, Stabilization and Initiation
PEPPSI <sup>TM</sup> -IPr	Dichloro(3-chlorpyridino)[1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-imidazol-2-yliden]palladium(II)
PMP	Pyrrolidinomethylpyrrolidin
PG	protecting group
ppm	parts per million
PS-Standard	Polystyrolstandards
Q	5,8-Bis( <i>p</i> -tolyl)-chinoxalin-1,2-diyl
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
se	<i>screw sense excess</i>
t	Triplett
<i>t</i>	Zeit
<i>t<sub>R</sub></i>	Retentionszeit
TSME	2-Trimethylsilylethyl
TES	Triethylsilyl
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TIPS	Triisopropylsilyl
TBDPS	<i>tert.</i> -Butyldiphenylsilyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAT	Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylsilikat
TFA	Trifluoroacetic acid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TFT	$\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol
Ts	Tosyl
UV	ultraviolett
Xyl	Xylyl
z. B.	zum Beispiel
$\Psi$	Torsionswinkel

---

# 1 Einleitung

---

Die herausragende Bedeutung der (asymmetrischen) Katalyse in der Chemie spiegelt sich in der hohen Anzahl verliehener Nobelpreise an Wissenschaftler, die in diesem Gebiet tätig sind, wider. Hier seien zunächst die Nobelpreise für K. Ziegler und G. Natta im Jahr 1963 für ihre Forschung auf dem Gebiet zur Katalyse bei der Polymersynthese<sup>[1]</sup> und für E. Fischer und G. Wilkinson auf dem Gebiet der Organometallchemie<sup>[2]</sup> im Jahr 1973 erwähnt. Insbesondere in den letzten 10 Jahren ist eine Fülle an Nobelpreisen mit Bezug zu diesem Themengebiet zu verzeichnen.<sup>[3]</sup> Im Jahr 2001 wurde der Nobelpreis an W. Knowles und R. Noyori für ihre Arbeiten zu asymmetrischen Hydrierreaktionen<sup>[4]</sup> und K. Sharpless für die Erforschung asymmetrischer Oxidationsreaktionen<sup>[4]</sup> verliehen. Y. Chauvin, R. Grubbs und R. Schrock erhielten den Nobelpreis im Jahr 2005 für die Entwicklung der Metathese-Reaktion.<sup>[5]</sup> Für Arbeiten zu Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen wurden im Jahr 2010 R. Heck, E. Negishi und A. Suzuki ausgezeichnet.<sup>[6]</sup>

In der Industrie spielt die Technologie der asymmetrischen Katalyse eine bedeutende Rolle bei der Produktion von Versorgungsgütern und Pharmazeutika. Gerade der letztgenannte Industriezweig hat einen außergewöhnlich hohen Bedarf an chiralen, enantiomerenreinen Wirkstoffen. Dies liegt in der Homochiralität biologischer Systeme begründet, in welchen Funktionen zum Großteil durch molekulare Erkennung ausgelöst werden.<sup>[7]</sup> Zwei Enantiomere einer Verbindung können daher sehr unterschiedliche Reaktionen in diesen Systemen hervorrufen. Aus diesen Erfahrungen und dem technologischen Fortschritt heraus verwies die U.S. Food and Drug Administration 1992 darauf, dass chirale racemische Wirkstoffe durch das wirksame Enantiomer zu ersetzen seien.<sup>[8]</sup> Auch müssen seitdem das pharmakokinetische und toxikologische Profil beider Enantiomere von chiralen Wirkstoffen untersucht werden. Als Konsequenz lässt sich, wie in Abbildung 1-1 gezeigt, ein Trend zur Entwicklung enantiomerenreiner Wirkstoffe beobachten.<sup>[3, 9]</sup>

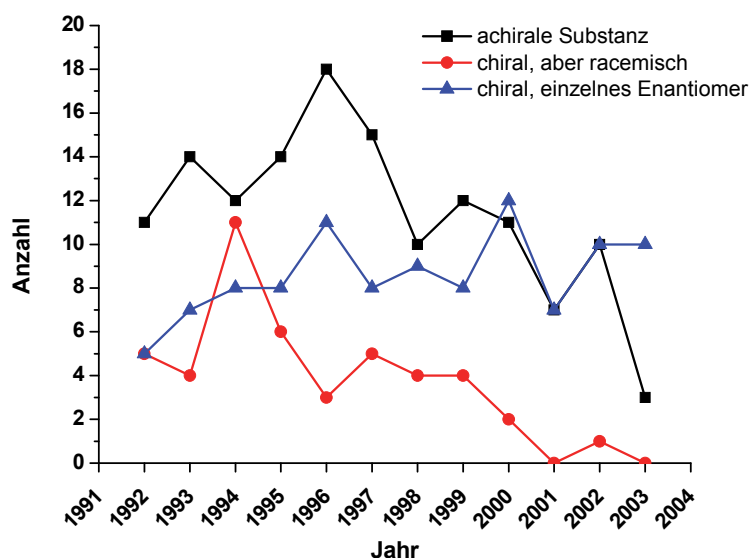


Abbildung 1-1: Entwicklung neu zugelassener Wirkstoffe in Abhängigkeit ihrer Stereochemie und der Zeit ab 1992 (Daten aus der Literatur<sup>[9]</sup> entnommen).

Zur Darstellung von enantiomerenreinen bzw. –angereicherten Substanzen gibt es drei methodische Ansätze, die kurz vorgestellt werden sollen (Abbildung 1-2).

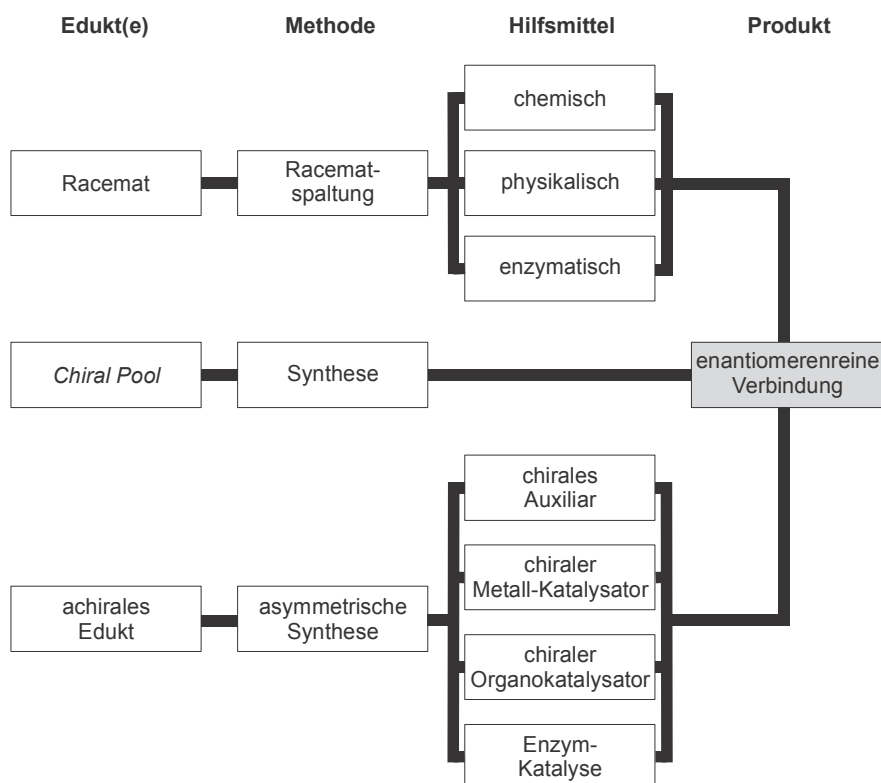


Abbildung 1-2: Drei grundlegende Methoden zur Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen in Anlehnung an die Literatur<sup>[7]</sup>.



---

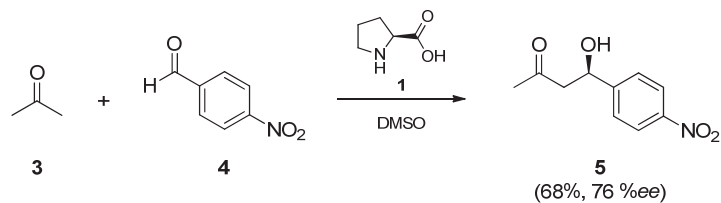
Als klassisches Beispiel der Ergebniskorrektur einer stereounselektiven Synthese gilt wohl die Racematspaltung. Ihrer einfachen Durchführung, auch im industriellen Maßstab, steht jedoch die maximal zu erreichende Ausbeute eines Enantiomers von 50 % gegenüber. Daher ist diese Methode unter wirtschaftlichen, ökologischen und atomökonomischen Gesichtspunkten nur in Ausnahmefällen in Betracht zu ziehen. Ein Spezialfall liegt dann vor, wenn die zu trennenden Enantiomere durch eine vorgelagerte Epimerisierungsreaktion miteinander gekoppelt sind. In diesen Fällen der dynamisch kinetischen Racematspaltung lässt sich die Ausbeute eines Enantiomers auf über 50 % steigern.<sup>[10]</sup>

Die Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen durch Verwendung von in der Natur vorkommenden, enantiomerenreinen Substanzen, z. B. D-Zucker oder L-Aminosäuren, wird als *ex-chiral-pool*-Synthese<sup>[11]</sup> bezeichnet. Dieser Vorteil stellt gleichzeitig die Grenze der Methode dar, denn sie ist eingeschränkt durch die Konstitution und Konfiguration der natürlich vorkommenden Substanzen. Unter Umständen sind zahlreiche Derivatisierungsschritte unter Zuhilfenahme von Schutzgruppen notwendig, um ein angestrebtes Synthesziel zu erreichen.

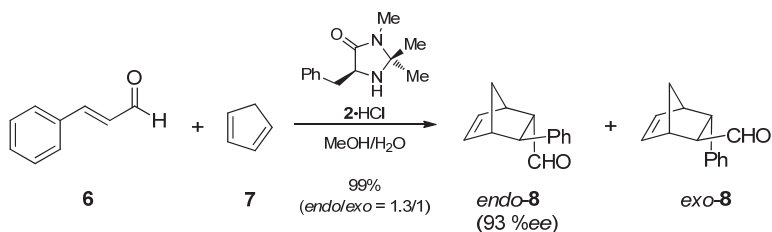
Während der asymmetrischen Synthese werden die Reaktionspfade, die theoretisch zu einem stereounselektiv entstehenden Produkt führen, unter Verwendung einer weiteren chiralen Quelle im Reaktionssystem differenziert. Die chirale Information zur Erzeugung diastereomorpher Übergangszustände kann über ein chirales Auxiliar, welches vorher kovalent an das Substrat gebunden wird, oder über einen chiralen Katalysator, der während der Reaktion nur temporär an das Substrat bindet, übertragen werden. Im Idealfall ist der energetische Unterschied zwischen den diastereomorphen Übergangszuständen so groß, dass nach Entfernen des chiralen Induktors nur ein Enantiomer erhalten wird. Nachteilig an der Auxiliar-basierten Methode ist der stöchiometrische Einsatz und die oft unter Zerstörung ablaufende Abspaltung des Auxiliars nach der Reaktion. Asymmetrische Synthesen unter Verwendung eines chiralen Katalysators kommen hingegen mit einem Bruchteil an einzusetzender chiraler Information aus und bilden diese in *n* chiralen Produktmolekülen ab. Daher ist die Erforschung von stereoselektiven Syntheseverfahren unter Verwendung von Katalysatoren ein besonders stark bearbeitetes Gebiet in der Chemie.

Das Teilgebiet der Organokatalyse erfuhr erst durch zwei initiale Publikationen im Jahr 2000 von List et al.<sup>[12]</sup> und MacMillan et al.<sup>[13]</sup> einen starken Aufschwung.<sup>[14]</sup> Sie berichteten über den Einsatz von L-Prolin **1** bzw. eines auf L-Phenylalanin basierenden Imidazols **2** in der asymmetrischen Aldol bzw. Diels-Alder Reaktion (Schema 1-1).

List (2000) Enamin-Katalyse



MacMillan (2000) Iminium-Katalyse



Schema 1-1: Initiale Beispiele von List et al. zur Enamin-Katalyse (oben)<sup>[12]</sup> und MacMillan zur Iminium-Katalyse (unten)<sup>[13]</sup>.

Vor dieser Zeit finden sich in der Literatur nur vereinzelt Beispiele, wie z. B. die sehr bekannte Prolin-katalysierte Robinson-Anellierung nach Eder, Weichert, Sauer, Parrish und Hajos aus dem Jahr 1971.<sup>[15]</sup> Weitere Beispiele sind die durch Phenole als Brønsted-Säuren beschleunigte Epoxidöffnungsreaktion nach Hine et al.<sup>[16]</sup> aus dem Jahr 1985 und die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion nach Ikegami et al.<sup>[17]</sup> aus dem Jahr 2000. Auf beide Reaktionen wird weiter unten noch genauer eingegangen.

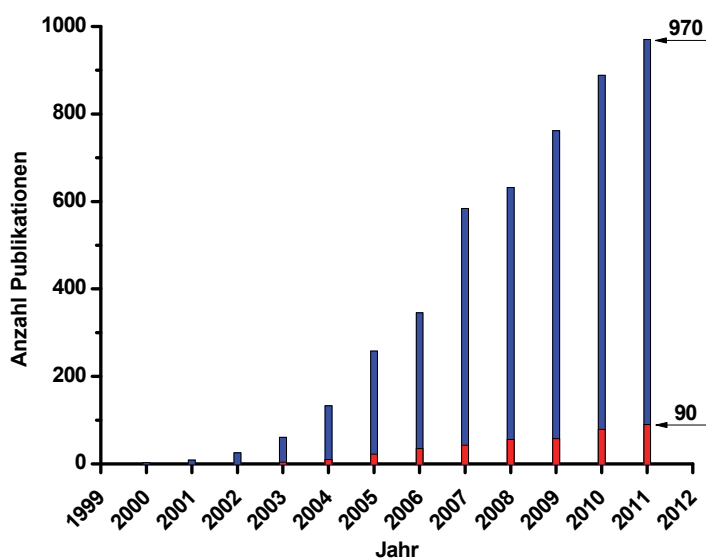


Abbildung 1-3: Anzahl der Publikationen pro Jahr bei einer SciFinder® Suche (Dezember 2011) mit dem Stichwort „organocatalysis“ (blauer Balken) und nach weiterer Einschränkung mit dem Stichwort „hydrogen bonding“ (roter Balken).

Abbildung 1-3 veranschaulicht den rasanten Aufschwung der Organokatalyse sehr eindrucksvoll anhand der ständig wachsende Anzahl der Publikationen pro Jahr (blauer Balken) zu diesem Themengebiet ab dem Jahr 2000. Durch den roten Balken ist das kontinuierlich wachsende Interesse an Katalysen mit Brønsted-Säuren widerspiegelt, welche im Fokus dieser Arbeit stehen und weiter unten detaillierter vorgestellt werden.

Organokatalysatoren sind definiert als kleine organische Moleküle, in welchen kein anorganisches Element am Wirkprinzip des Katalysators teilnimmt.<sup>[14a]</sup> Gemäß List erfolgt anhand ihres Mechanismus eine Einteilung in vier Klassen: Lewis-Basen, Lewis-Säuren, Brønsted-Basen oder Brønsted-Säuren.<sup>[18]</sup> Abbildung 1-4 gibt einen schematischen Überblick und listet jeweils einen ausgesuchten Organokatalysator als Beispiel auf.

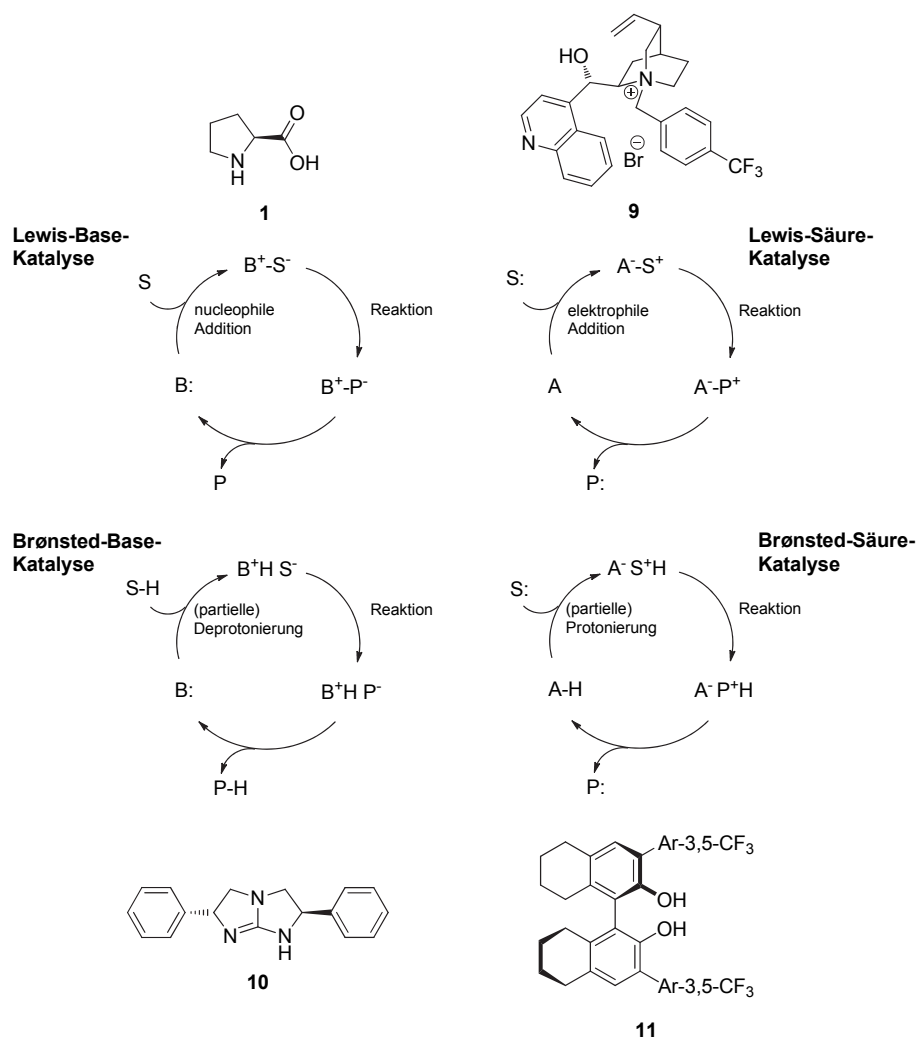
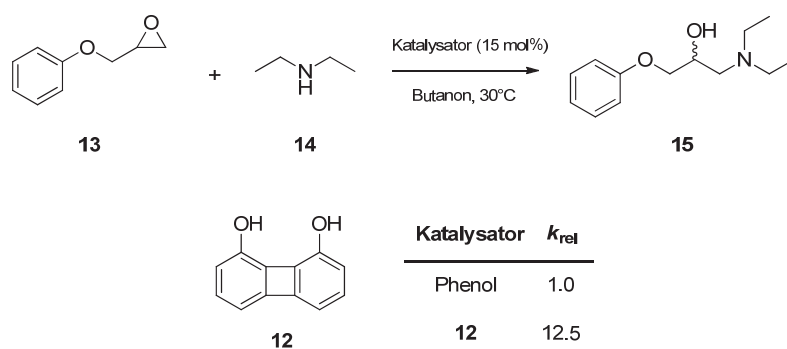


Abbildung 1-4: Einteilung der Organokatalysatoren anhand ihrer Mechanismen mit jeweils einem repräsentativen Vertreter (A: Säure, B: Base, S: Substrat, P: Produkt).<sup>[18]</sup>

Das oben schon erwähnte L-Prolin **1** ist ein Beispiel für einen Lewis-basischen Organokatalysator. Ein Beispiel für einen Lewis-sauren Organokatalysator stellt das quartäre Ammoniumsalz **9** dar, welches als Phasentransferkatalysator in der  $\alpha$ -Alkylierung von Carbonylverbindungen verwendet wurde.<sup>[19]</sup> Das chirale Guanidin **10** wurde als Brønsted-Base in asymmetrischen Strecker-Reaktionen studiert.<sup>[20]</sup> Als Vertreter für eine Brønsted-Säure wurde das axial chirale Biphenol **11** gelistet, welches in asymmetrischen Morita-Baylis-Hillman Reaktionen eingesetzt wurde.<sup>[21]</sup>

Ähnlich wie bei der Wiederentdeckung von L-Prolin **1** als Katalysator der direkten Aldolreaktion von List et al. sind die Grundlagen für den Einsatz von Brønsted-Säuren schon früher gelegt worden. Aus Untersuchungen zur Wirkungsweise von Enzymen und verschiedenen Studien im Festkörper bzw. in Lösung auf dem Gebiet der molekularen Erkennung waren Wasserstoffbrückenbindungen als Schlüssel für die Direktion und/oder Aktivierung von Substraten erkannt worden.<sup>[22]</sup> Eines der ersten Beispiele ist die, durch eine Reihe an substituierten Phenolen und Biphenylendiol **12** katalysierte, Epoxidöffnung nach Hine et al. (Schema 1-2).<sup>[16]</sup> Die höhere Aktivität des Biphenylendiols **12** wurde der Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken vom Katalysator zum Epoxid zugeschrieben, wie sie vorher auch in Kristallstrukturen des Katalysators **12** mit verschiedenen Carbonylverbindungen gefunden wurde.<sup>[23]</sup>



Schema 1-2: Epoxidöffnung nach Hine et al. katalysiert durch Brønsted-Säuren.<sup>[16]</sup>

Wie schon implizit angeklungen, kann die Aktivierung eines Substrates, z. B. einer Carbonylgruppe oder eines Imins, durch den Grad des Protontransfers und die Anzahl der ausgebildeten Wasserstoffbrücken vom Katalysator beeinflusst werden (Abbildung 1-5).

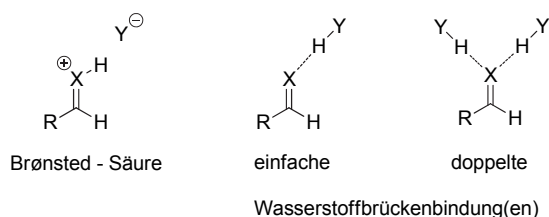


Abbildung 1-5: Verschiedene Aktivierungsmöglichkeiten einer Carbonyl- oder Imingruppe durch eine Brønsted-Säure (X = O, NR; Y = korrespondierendes Anion der Brønsted-Säure).

Inzwischen wurde eine Vielzahl an chiralen Protonendonatoren entwickelt, die sich in ihrer Konstitution und Funktionsweise unterscheiden (Abbildung 1-6). Die Variation führte dazu, dass die Acidität einen Bereich von ca. 20 pK<sub>a</sub>-Einheiten abdeckt und verschiedenste Substrate aktiviert werden können.

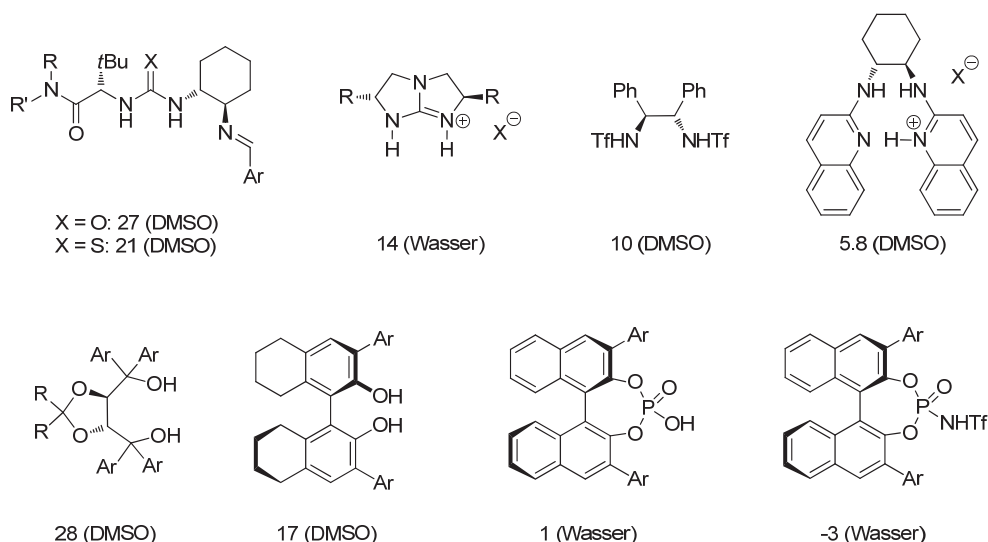


Abbildung 1-6: Zweifache (obere Reihe) und einfache Protonendonatoren (untere Reihe) mit den jeweiligen pK<sub>a</sub>-Werten gemäß Literatur<sup>[22]</sup>.

Katalytische Reaktionen lassen sich nicht nur nach Art des verwendeten Katalysatortyps unterscheiden, sondern auch nach der Anzahl der Phasen, die am Reaktionsgeschehen beteiligt sind. In der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vor. Typischerweise ist der Katalysator ein Festkörper, während die Reaktanden z. B. als Gase zugeführt werden, wie bei der Eisen-katalysierten Ammoniaksynthese aus den Elementen nach dem Haber-Bosch Verfahren.<sup>[24]</sup> Der Vorteil dieser Verfahrensweise ist die einfache Separation des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch.

---

Liegen Reaktanden, Produkte und der Katalysator in einer Phase zusammen vor, so ist die Rede von der homogenen Katalyse. Als Vorteile dieser Variante sind das definierte Katalysatorzentrum und damit leichter optimierbare Selektivitäten und Ausbeuten, vereinfachter Stofftransport, sowie einfachere *in situ* Analytik des Reaktionsgeschehens zu nennen. Dem gegenüber steht die Problematik der Abtrennung des gelösten Katalysators. Die Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators ist aus toxikologischen, ökonomischen und ökologischen Gründen sinnvoll. Zwei Ansätze, die die Vorteile aus beiden grundlegenden Verfahrensweisen kombinieren, sind im Folgenden skizziert.

Bei der Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse<sup>[24]</sup> liegen Edukte und Katalysator zunächst gelöst in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen vor. Oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur des verwendeten Lösungsmittelsystems entsteht eine homogene Phase, in der die Reaktion dann mit allen oben gelisteten Vorteilen einer homogenen Reaktionsführung abläuft. Beim Abkühlen entmischen sich die beiden Phasen, wovon eine nun das Produkt und die andere den Katalysator enthält. Diese lassen sich nun einfach voneinander trennen.

Das Anbinden des katalytisch aktiven Zentrums an ein lösliches Polymer (sog. *single-site* Katalysator) kombiniert die Durchführbarkeit in einem homogenen Reaktionssystem mit der Abtrennbarkeit eines heterogenen Katalysators (Abbildung 1-7).<sup>[25]</sup> Nach der Reaktion kann der an einem Polymer immobilisierte Katalysator durch Ausfällen oder Ultrafiltration aufgrund seines deutlich größeren Molekulargewichtes recht einfach aus dem Reaktionssystem abgetrennt werden.

Des Weiteren ist es sinnvoll, nicht nur *ein* katalytisch aktives Zentrum pro Polymerstrang anzubinden sondern *mehrere* Zentren. Diese *multiple-site* Katalysatoren weisen eine höhere Beladung an katalytisch aktiven Zentren pro Masseneinheit des polymeren Trägers auf. Diesem Vorteil steht die Gestalt des Polymers in Lösung gegenüber. Liegt der Polymerstrang als Knäul (random coil) vor, so kann der Zugang zu den katalytisch aktiven Zentren erschwert und auch die Selektivität beeinträchtigt sein.

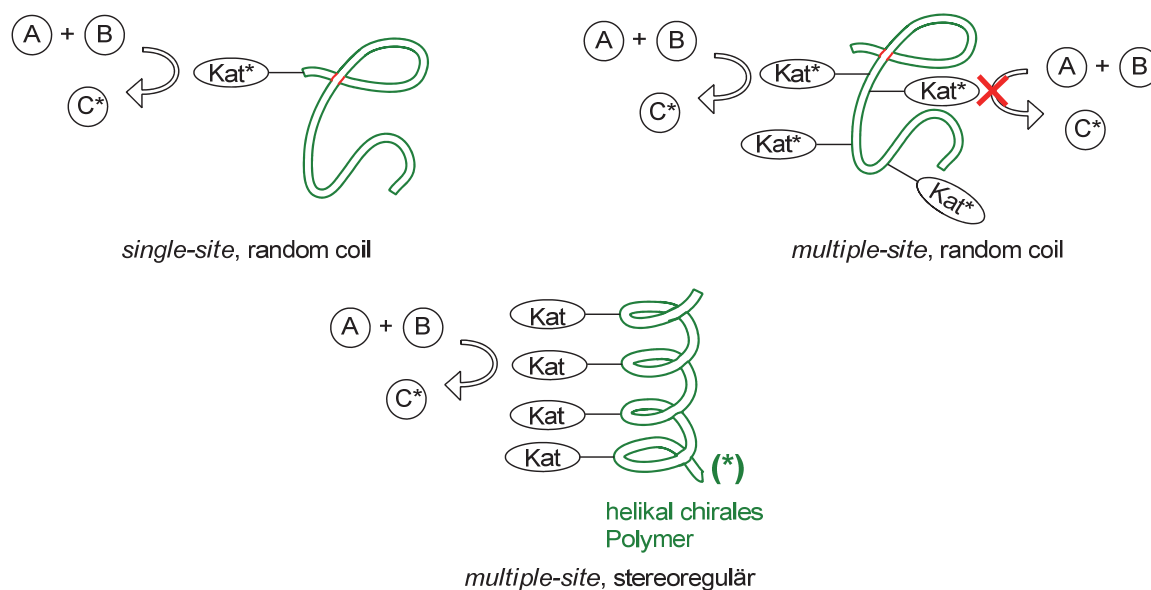
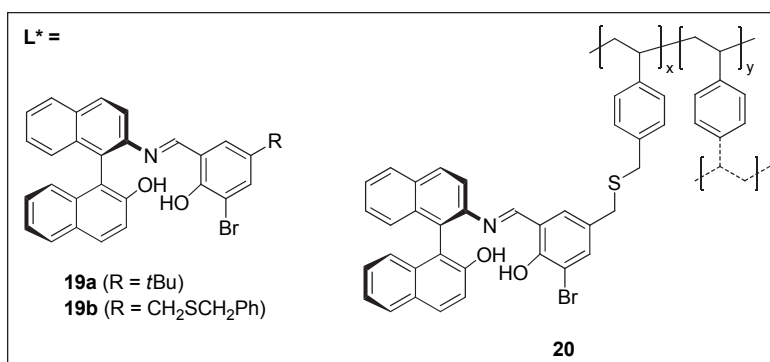
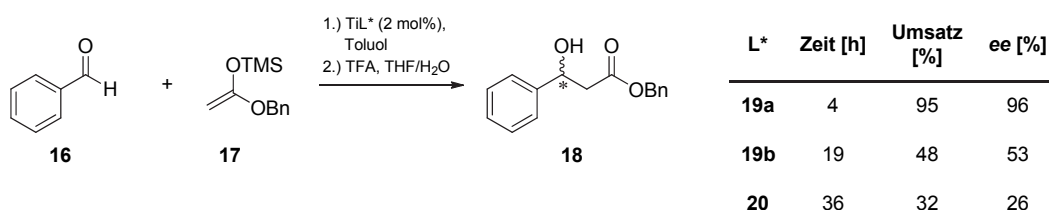


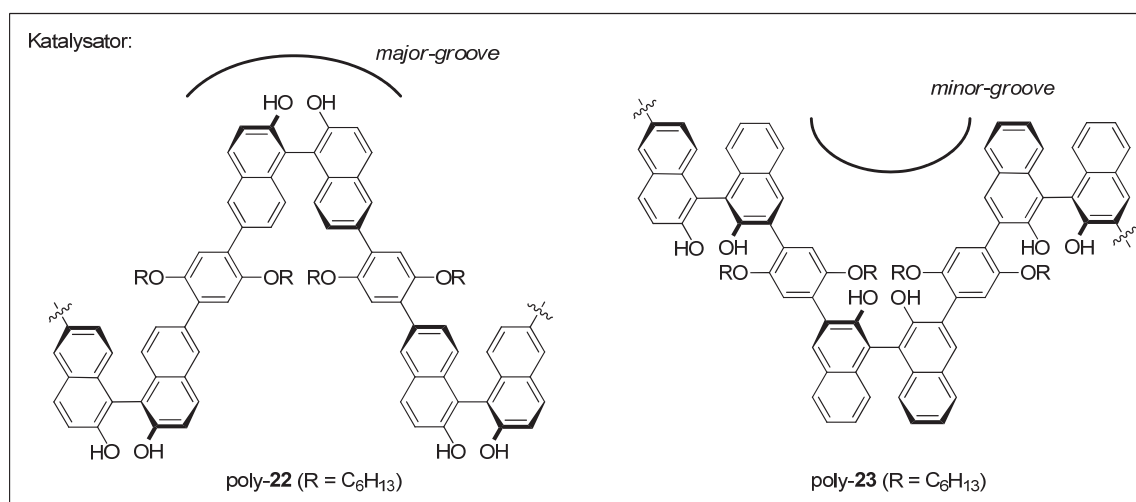
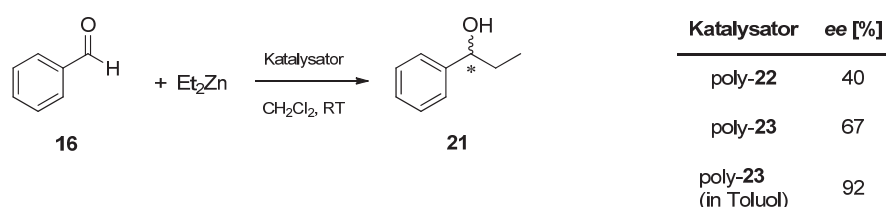
Abbildung 1-7: Schematische Darstellung der Möglichkeiten zur Anbindung eines katalytisch aktiven Zentrums (Kat) an ein lösliches Polymer.

Als Beispiel für eine derartige Beobachtung soll die Mukaiyama Aldol-Reaktion zwischen Benzaldehyd **16** und dem Silylenolether **17** dienen (Schema 1-3).<sup>[26]</sup> Bei Verwendung des niedermolekularen Liganden **19a** wird bei fast vollständigem Umsatz eine Enantioselektivität von 96 %*ee* beobachtet. Durch Einsatz des polymeren Liganden **20** sinkt die Performance drastisch (nur 32% Umsatz bei 9-facher Reaktionszeit) und die Selektivität geht ebenfalls stark zurück (26 %*ee*). Die etwas schlechtere Performance des Liganden **19b** wurde mit der Präsenz der Sulfideinheit erklärt.



Schema 1-3: Mukaiyama Aldol-Reaktion unter Verwendung eines Ti-Komplexes mit niedermolekularen (**19a,b**) bzw. polymeren Liganden (**20**).<sup>[26]</sup>

Das Design und die Kontrolle der Überstruktur des Polymers in Lösung sind daher von hoher Wichtigkeit. Stereoreguläre Polymere mit einheitlicher Mikroumgebung des katalytisch aktiven Zentrums, wie in Abbildung 1-7 als Cartoon angedeutet, sind hier vielversprechende Kandidaten. Pu et al. synthetisierten stereoreguläre, rigide Polymere poly-**22** und poly-**23** basierend auf Binaphthyleinheiten (Schema 1-4).<sup>[27]</sup> Die erhaltenen Polymere zeigen je nach Konstitution, von Pu et al. als *major-groove* (poly-**22**) bzw. *minor-groove* (poly-**23**) bezeichnet, unterschiedliche Stereoselektivitäten in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **16**. Bei Verwendung des *minor-groove* Polymers poly-**23** werden Enantioselektivitäten von 92 %*ee* bei quantitativem Umsatz in annehmbarer Reaktionszeit beobachtet, die mit den Selektivitäten niedermolekularer Systeme vergleichbar ist.



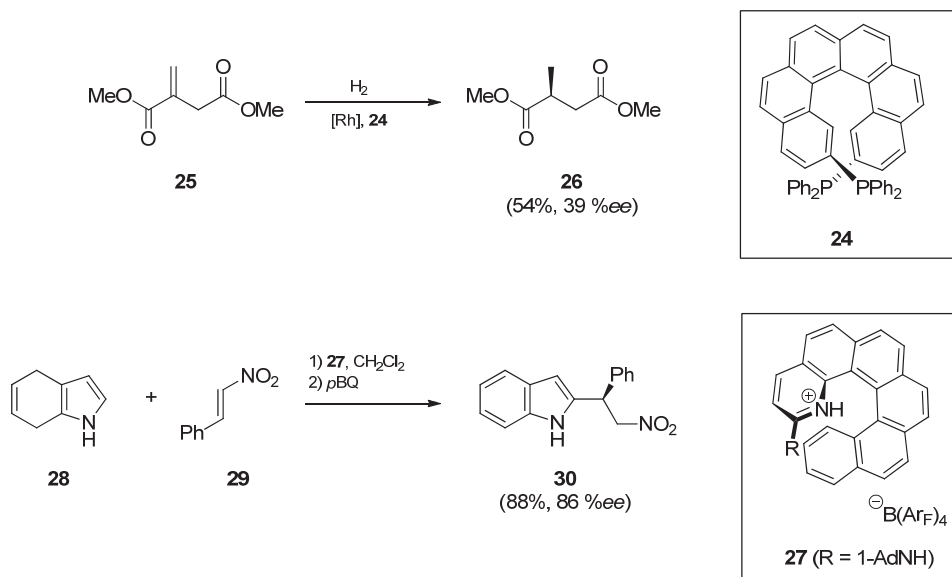
Schema 1-4: Einsatz von rigiden, stereoregulären Polybinaphtholen nach Pu et al. in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **16**.<sup>[27]</sup>

Diese Vorgehensweise setzt jedoch die enantioselektive Synthese der chiralen Monomere voraus. Ein Problem, welches hier zusätzlich auftreten kann, ist die mögliche Konkurrenzsituation zwischen einer chiralen Überstruktur des Polymers und der Chiralität der Monomere. Die eben vorgestellten Polymere nach Pu et al. stellen hier eine Ausnahme dar, denn mehrere Beispiele in denen eine kontraproduktive Wirkung beobachtet wurde, sind in Kapitel 2.3 angeführt. Daher ist es sinnvoll das Polymer nicht nur als Träger der katalytisch



aktiven Funktionen, sondern als alleinigen stereochemischen Induktor zu nutzen. Durch Verwendung eines helikal chiralen Polymers können  $n$  Kopien eines achiralen, katalytisch aktiven Zentrums ideal in homochiraler Umgebung präsentiert werden (chiraler *multiple-site* Katalysator). Damit verringert sich die einzusetzende Menge an chiraler Information insgesamt auf das Quantum zur Generierung der helikal chiralen Überstruktur. Zusätzlich ließen sich kooperative Effekte und chirale Amplifikation ausnutzen, wie sie für einige Polymerklassen schon beschrieben sind (vgl. Kapitel 2).

Die Abbildung helikaler Chiralität in Zentrochiralität eines Katalyseproduktes soll durch die Beispiele in Schema 1-5 an niedermolekularen Systemen verdeutlicht werden. Reetz et al. gelang die asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **25** unter Verwendung des helikal chiralen Bisphosphans PHelix **24**.<sup>[28]</sup> Über einen helikal chiralen Organokatalysator berichten Takenaka et al. im Jahr 2010.<sup>[29]</sup> Das helikal chirale 2-Aminopyridiniumion **27** aktiviert durch Wasserstoffbrückenbindungen das Nitroolefin **29** gegenüber einem nukleophilen Angriff durch 4,7-Dihydroindol **28**. Nach Oxidation mit *p*-Benzochinon werden 2-alkylierte Indole mit sehr guten Enantioselektivitäten erhalten.



Schema 1-5: Asymmetrische Hydrierung unter Verwendung des helikal chiralen Liganden PHelix **24**<sup>[28]</sup> und stereoselektive Addition an Nitroolefine katalysiert durch den helikal chiralen Organokatalysator **27**<sup>[29]</sup> (*p*BQ: *p*-Benzochinon).

---

Im Rahmen eines von der DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) geförderten Schwerpunktprogrammes „Organokatalyse“ (SSP 1179) sollte eine geeignete Klasse an helikal chiralen Polymeren gefunden und die Anwendung als Brønsted-saurer Katalysator in geeigneten Testreaktionen untersucht werden. Potentiell geeignete Klassen helikal chiraler Polymere werden im nächsten Kapitel diskutiert und die im Arbeitskreis Reggelin vorliegenden Konzepte und Erfahrungen auf diesem Gebiet vorgestellt.

---

## 2 Stand der Forschung

---

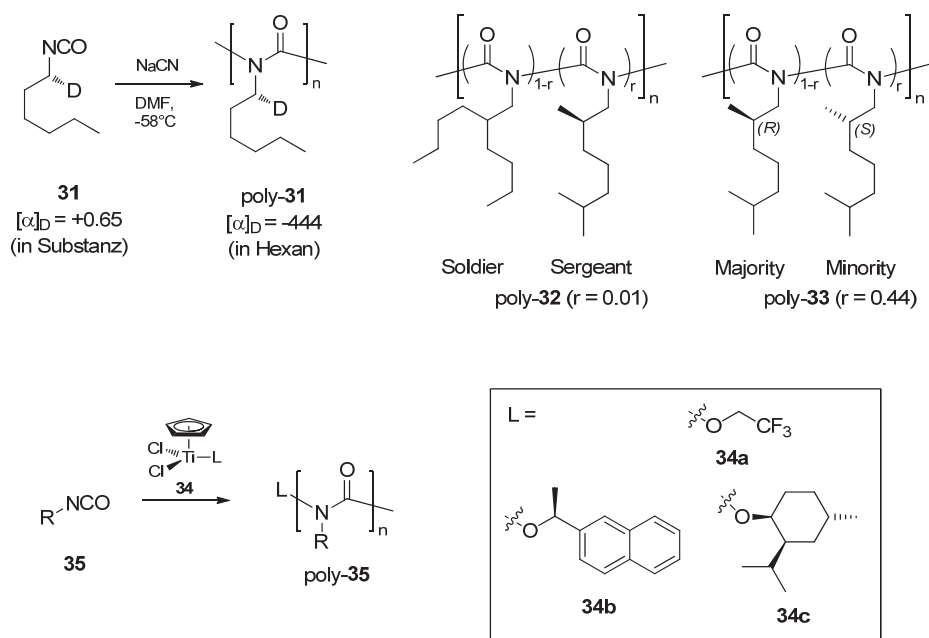
In den folgenden Abschnitten werden einige ausgewählte Polymerklassen, die helikale Überstrukturen besitzen, kurz vorgestellt. Anschließend wird ein Überblick über die Literatur, die sich mit dem Einsatz von helikal chiralen Polymeren in der asymmetrischen Katalyse beschäftigt, gegeben. Außerdem wird ein Konzept zum Design von helikal chiralen Polymeren als Liganden bzw. als Organokatalysatoren für asymmetrische Reaktionen vorgestellt. Die Klasse der Poly(chinoxalin-2,3-diyl)e wird in einem gesonderten Kapitel 2.4 im Detail vorgestellt, da sie im Fokus dieser Arbeit steht. Poly(chinoxalin-2,3-diyl)e gehören zu der Klasse der Polymere mit statischen Helices, die anderen Polymerklassen wurden gemäß der Literatur<sup>[30]</sup> ebenfalls gruppiert. Statische Helices zeichnen sich durch eine hohe Inversionsbarriere der helikalen Überstruktur aus, während dynamische Helices eine niedrige Inversionsbarriere besitzen. Die Grenze lässt sich allerdings nicht immer scharf ziehen, denn einige Polymere weisen in Abhängigkeit der Substituenten eine stark variierende Inversionsbarriere auf.

### 2.1 Polymere mit dynamischen Helices

Helikal chirale Polymere mit niedrigen Inversionsbarrieren weisen Abschnitte von links- bzw. rechtsgängigen Teilstücken entlang einer Polymerkette auf, die durch sogenannte Helixumkehrpunkte voneinander getrennt sind. Durch ihre niedrige Inversionsbarriere genügen geringe Mengen an chiraler Information, z. B. in der Endgruppe oder in den Wiederholungseinheiten, oder ein externer Stimulus, z. B. Polaritätswechsel des Lösungsmittels oder Temperaturerhöhung, zur verstärkten Population einer einhändig helikalen Überstruktur unter thermodynamischer Kontrolle.

\_\_\_\_\_

Helikale chirale Polyisocyanate lassen sich durch anionische Polymerisation von chiralen Monomeren darstellen. Die Polymerisation des Isocyanates **31** stellt ein eindrucksvolles Beispiel für kooperative Effekte und chirale Verstärkung innerhalb einer Polymerkette dar, wie durch Vergleich der chiroptischen Daten des Monomers **31** und des Polymers poly-**31** deutlich wird (Schema 2-1).<sup>[31]</sup> Die Verwendung eines geringen Anteils eines chiralen Monomers als Induktor, um eine einhändig helikale Überstruktur zu induzieren, wird durch Copolymer poly-**32** veranschaulicht.<sup>[32]</sup> Als Begriff für diese chirale Verstärkung in Copolymeren wurde in der Literatur der Terminus „Sergeant & Soldier-Effekt“ geprägt.<sup>[33]</sup> Darüber hinaus wurde gefunden, dass das eingesetzte chirale Monomer nicht vollständig enantiomerenrein sein muss. Durch kooperative Effekte, verbunden mit der niedrigen Inversionsbarriere, konnte auch durch teiltracemische Monommischungen eine einhändig helikale Überstruktur erzeugt werden, wobei das Polymer poly-**33** als Beispiel dienen soll („Majority rules“).<sup>[34]</sup> Neben anionischen Initiatoren wie NaCN sind auch Ti-basierte Initiatoren wie **34** bekannt. Durch Verwendung von chiralen Alkoxyresten, die während des Initiierungsschrittes übertragen werden, kann eine chirale Endgruppe (z. B. **34b**, **34c**) als Induktor einer helikalen Überstruktur genutzt werden.

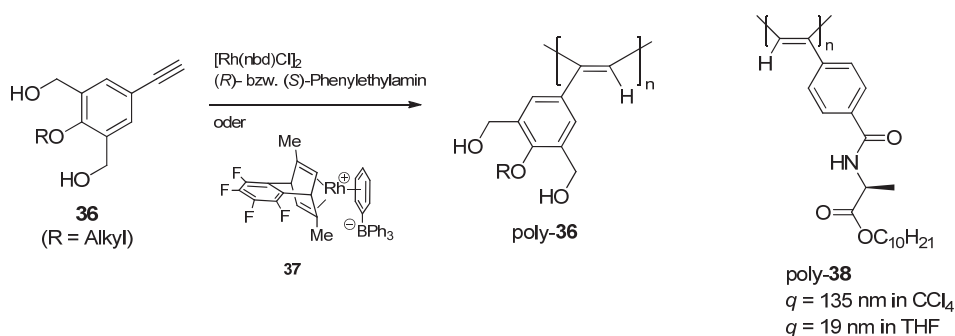


Schema 2-1: Ausgewählte Monomere, Initiatoren und helikal chirale Polyisocyanate.

Die Klasse der Polyisocyanate ist schon lange bekannt. Neben einer Bandbreite an Initiatoren sind auch verschiedenen Methoden zur Synthese von helikal chiralen Polyisocyanaten bekannt. Nachteilig ist ihre geringe Inversionsbarriere, die sie extrem anfällig gegenüber äußeren Einflüssen macht. Ebenfalls nicht ganz unproblematisch ist die durch die anionische Polymerisation begrenzte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.

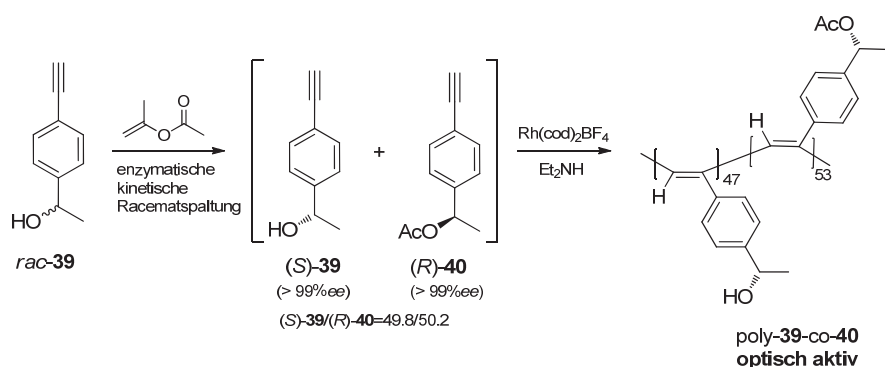
## 2.1.2 Polyacetylene

Eine chirale Induktion in der Rh-katalysierten Polymerisation von Acetylenen wie **36** lässt sich durch die Präsenz einer chiralen Base z. B. (*R*)- bzw. (*S*)-Phenylethylamin erreichen (Schema 2-2).<sup>[35]</sup> Die Verwendung eines chiralen Diens als Liganden wie im Initiator **37** ist ebenfalls dokumentiert.<sup>[36]</sup> Durch den Einsatz von chiralen Monomeren können ebenfalls helikal chirale Polyacetylene erhalten werden, wie das Polymer poly-**38** basierend auf einer Aminosäure als chiralen Induktor zeigt.<sup>[37]</sup> Wie bei dem vorher angeführten Polymer ist die Möglichkeit zur Ausbildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes entlang des Rückgrates ganz entscheidend für die Stabilität einer einhändigen Helix. So wurde für das Polymer poly-**38** die Persistenzlänge  $q$  in apolaren Lösungsmitteln ( $\text{CCl}_4$ ) zu 135 nm bestimmt, was einen der größten, dokumentierten Werte in der Literatur<sup>[30a]</sup> darstellt. Interessanterweise führt der Wechsel zu dem polaren Lösungsmittel THF nicht nur zur erwarteten Verkürzung der Persistenzlänge ( $q = 19 \text{ nm}$ ) durch Unterdrückung der Wasserstoffbrücken, sondern auch zu einer Inversion der helikalen Überstruktur. Diese Inversion wurde nicht nur durch CD-Spektroskopie sondern auch durch unmittelbare Betrachtung der helikalen Überstruktur mittels AFM verfolgt.<sup>[38]</sup> Helikal chirale Polyacetylene basierend auf chiralen Monomeren ohne zusätzlich stabilisierendes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk sind ebenfalls bekannt.<sup>[39]</sup>



Schema 2-2: Beispiele zur Darstellung helikal chiraler Polyacetylene ( $q$ : Persistenzlänge).

Der bei den Polyisocyanaten vorgestellte „Sergeant & Soldier-Effekt“ sowie das Phänomen „Majority rules“ sind bei Polyacetylenen ebenfalls bekannt.<sup>[30a]</sup> Wie sensitiv die helikale Überstruktur der Polyacetylene auf geringe Einflüsse reagiert, soll das Beispiel in Schema 2-3 belegen.<sup>[40]</sup> Der racemische Alkohol *rac*-**39** wird durch kinetische Racematspaltung in beide Enantiomere getrennt, wobei das acylierte Produkt (*R*)-**40** geringfügig überwiegt. Dieser geringe Überschuss genügt, um im statistischen Copolymer poly-**39-co-40** eine einheitliche helikale Überstruktur zu induzieren.<sup>a</sup> Die nachgeschaltete Modifikation am Polymer poly-**39-co-40** durch Umsetzung mit Acylchloriden bzw. Isocyanaten führte dann zu einer kompletten Inversion der vorher erzeugten Helix (nicht abgebildet).

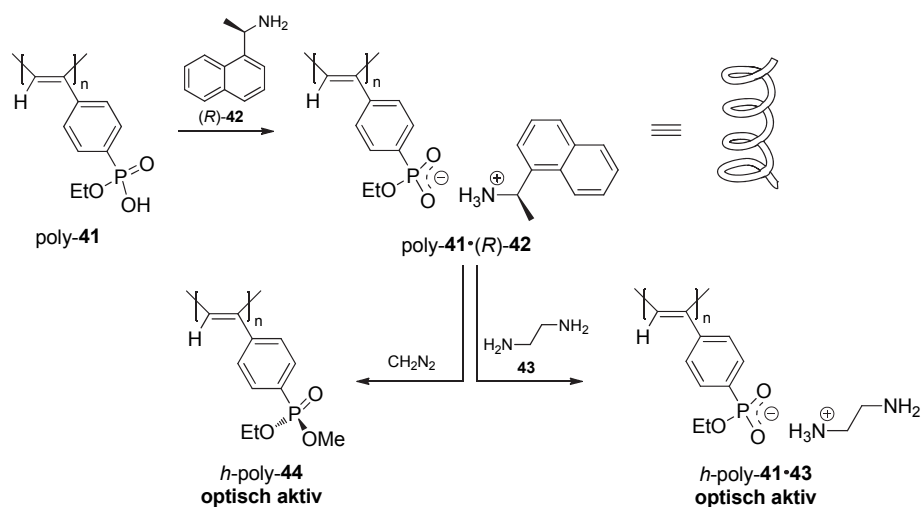


Schema 2-3: Synthese eines helikal chiralen Polyacetylens poly-**39-co-40** aus der scalemischen Mischung nach kinetischer Racematspaltung des Alkohols *rac*-**39**.<sup>[40]</sup>

Das interessante Phänomen in achiralen Polyacetylenen eine einheitliche Gangrichtung durch einen externen chiralen Stimulus zu induzieren und nach dessen Entfernung zu konservieren, wurde in der Literatur mit dem Terminus „Macromolecular Helicity Memory“ belegt.<sup>[41]</sup> So kann z. B. durch Zusatz eines chiralen Amins (*R*)-**42** zu dem achiralen, polymeren Phosphorsäurederivat poly-**41** eine helikale Überstruktur in dem Polyacetylenrückgrat induziert werden (Schema 2-4).<sup>[42]</sup> Die Verdrängung des chiralen Amins (*R*)-**42** durch das achirale Diamin **43** verläuft ohne Zerstörung der vorher induzierten Helix. Die Halbwertszeit der Racemisierung für das so erhaltene helikale Polymer poly-**41·43** liegt im Bereich von Jahren. Ebenfalls ist es möglich durch Veresterung mit Diazomethan, unter dem Einfluss der helikalen Überstruktur, einen chiralen Phosphor-Substituenten in den Wiederholungseinheiten

<sup>a</sup> Streng genommen handelt es sich bei dem Polymer poly-**39-co-40** nicht um ein Beispiel des majority rules Phänomen, da sich die Wiederholungseinheiten konstitutionell unterscheiden. Allerdings ist der Unterschied durch die Acylgruppe wohl zu vernachlässigen.

zu erzeugen. Dieser tritt in einer Rückkopplung wiederum als Induktor gegenüber dem Rückgrat auf und sorgt so netto für die Konservierung der helikalen Überstruktur.



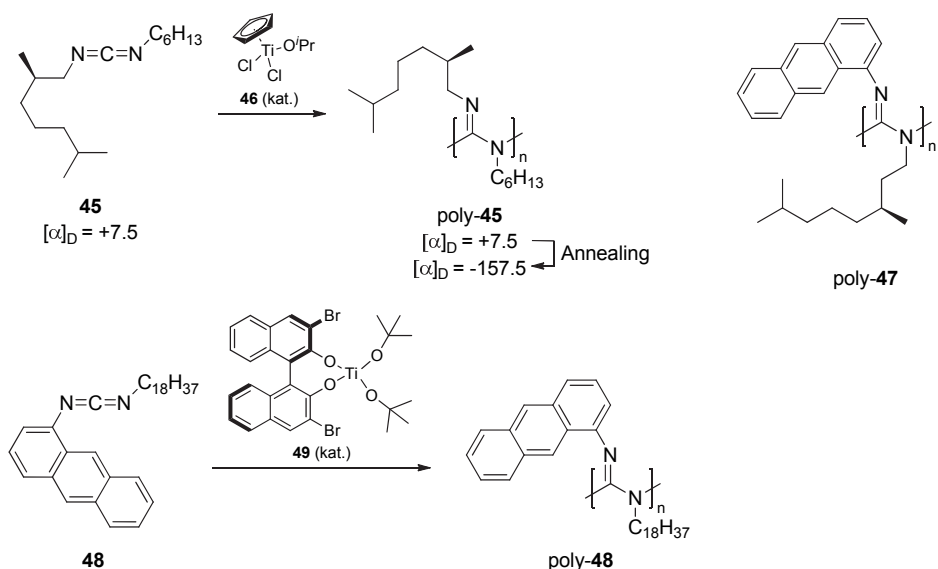
Schema 2-4: Konservierung der induzierten helikalen Überstruktur in Polyacetylenen („Macromolecular Helicity Memory“, *h*: helikal chiral).<sup>[42]</sup>

Polyacetylene stellen eine sehr interessante Klasse von helikal chiralen Polymeren dar. Neben einer hohen funktionellen Gruppentoleranz sowohl bei der Monomersynthese als auch bei der Polymerisation zeichnet sich diese Klasse durch zahlreiche Varianten zur Induktion einer helikalen Überstruktur aus. Als nachteilig kann sich die hohe Empfindlichkeit der helikalen Überstruktur gegenüber verschiedensten äußeren Einflüssen erweisen.

### 2.1.3 Polycarbodiimide

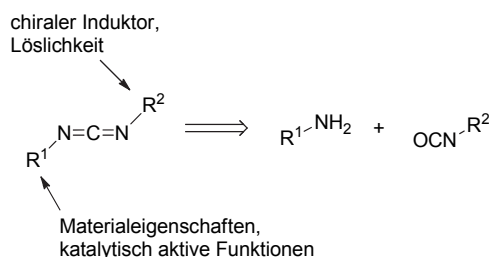
Polycarbodiimide bzw. Polyguanidine zeigen je nach Substituenten dynamisches bzw. statisches Verhalten und nehmen somit eine Zwischenstellung bei der oben angesprochenen Einteilung der Polymere ein.<sup>[30a]</sup> Als Initiatoren werden achirale Titankomplexe, wie z. B. **46**, zur Polymerisation chiraler Carbodiimide, wie z. B. **45**, eingesetzt (Schema 2-5). Das Polymer poly-**45** weist direkt nach der Polymerisation den gleichen Drehwert wie das Monomer auf.<sup>[43]</sup> Durch Annealing bei erhöhter Temperatur wandelt sich die bei der Polymerisation unter kinetischer Kontrolle erhaltene Überstruktur in eine thermodynamisch günstigere um, was an der deutlichen Veränderung des Drehwertes zu erkennen ist. Rein aliphatisch substituierte Polyguanidine zeigen ein dynamisches Verhalten, während das sterisch anspruchsvolle Aryl-Alkyl-substituierte Polymer poly-**47** keine Veränderung der helikalen Überstruktur nach

Polymerisation durch einen achiralen Ti-Initiator zeigt.<sup>[44]</sup> Die direkte gangselektive Polymerisation des analogen, achiralen Monomertyps **48** ist durch Umsetzung mit dem BINOL-basierten Initiator **49** möglich.<sup>[45]</sup>



Schema 2-5: Darstellung von helikal chiralen Polyguanidinen: Ausgewählte Kombinationen chiraler und achiraler Monomere und Initiatoren.

Durch die Konstitution der Carbodiimide ergibt sich die Möglichkeit verschiedene Funktionen auf die Seitenketten  $R^1$  und  $R^2$  geschickt zu verteilen und so die Synthese zu vereinfachen (Schema 2-6).<sup>[46]</sup> Dies ist ein Vorteil gegenüber allen anderen Polymerklassen, die die zu polymerisierende Funktionalität an der Peripherie ihres Kohlenstoffgerüsts tragen (vgl. Acetylene, Isocyanate, Isocyanide). In diesen Fällen müssen alle benötigten Funktionalitäten an einem Substituenten präsentiert werden, was die entsprechende Synthese schwierig gestalten kann.



Schema 2-6: Retrosynthese von Carbodiimiden und mögliche Verteilung von Funktionalitäten zur Beeinflussung der makroskopischen Eigenschaften.



---

Nachteilig an der Klasse der Polyguanidine sind die Ti-basierten Initiatoren, die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Ihre Handhabung ist anspruchsvoll, was den Vergleich von Polymerisationsergebnissen erschwert. Die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ist ebenfalls gering. Aufwändige Synthesen unter Verwendung von Schutzgruppen, die sowohl die Monomerdarstellung, Polymerisation und Entschützung am Polymer erlauben sind die Folge.

## 2.2 Polymere mit statischen Helices

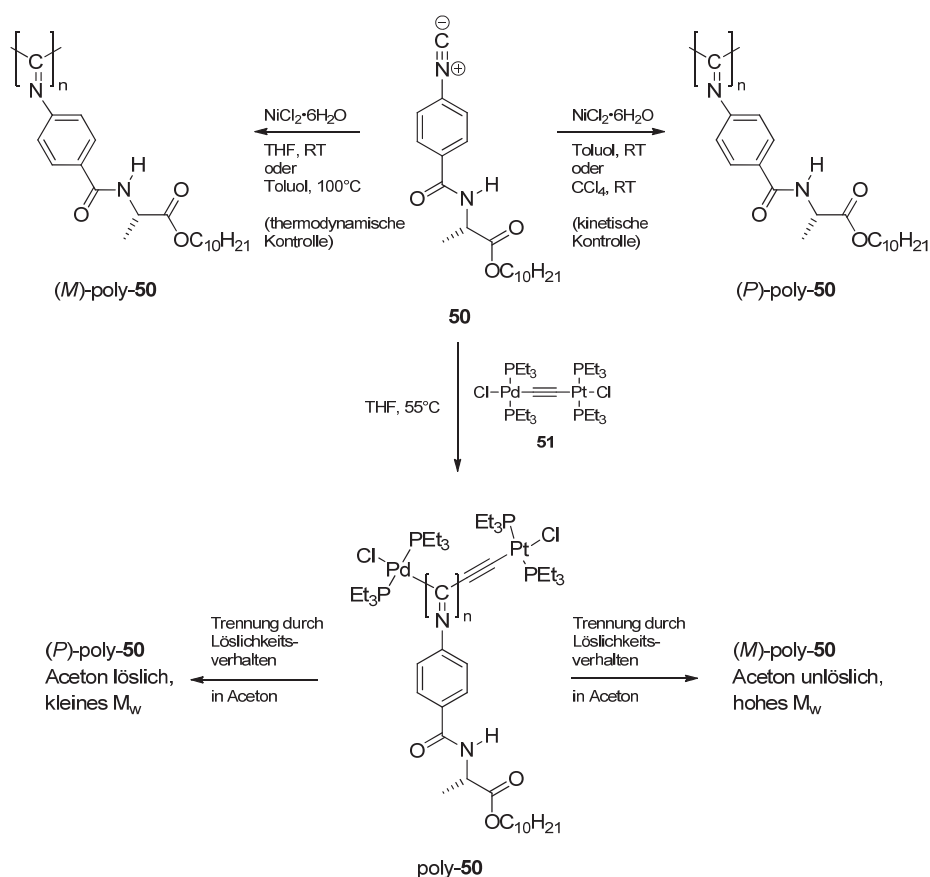
Einhändig helikal chirale Polymere mit hohen Inversionsbarrieren werden typischerweise durch Polymerisation von achiralen Monomeren mit chiralen Initiatoren unter kinetischer Kontrolle erhalten.

### 2.2.1 Polyisocyanide

Für die gangselektive Polymerisation von achiralen Isocyaniden wie *tert*-Butylisocyanid sind Kombinationen von Ni<sup>II</sup>-Salzen und chiralen Aminen geeignet.<sup>[47]</sup> Die mechanistische Vorstellung sieht die Bildung eines quadratisch planaren (Tetraisocyano)nickel(II)-Komplexes vor, an welchen zusätzlich in apikaler Position ein Nukleophil koordiniert. Dieses greift an einem koordinierten Isocyanidkohlenstoff an und löst so den Polymerisationsvorgang aus, der wie bei einem Kettenkarussell um das Nickelzentrum verläuft (*merry-go-round* Mechanismus).<sup>[48]</sup> Durch weitere Koordination von unverbrauchtem Isocyanidmonomer aus der Bulkphase und folgende Polymerisation, wächst die Polymerkette schraubenartig aus der Koordinationsebene heraus.

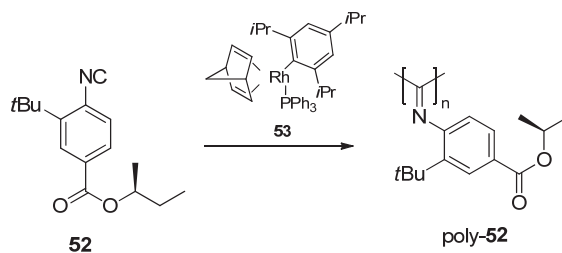
Die Polymerisation von chiralen Isocyaniden wie **50** ist ebenfalls mit Ni<sup>II</sup>-Salzen möglich (Schema 2-7).<sup>[49]</sup> Die chirale Seitenkette basierend auf L-Alanin führt durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken während der Polymerisationsreaktion in apolaren Lösungsmitteln unter kinetischer Kontrolle zu einer (*P*)-helikalen Überstruktur. In polaren Lösungsmitteln, in denen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erschwert ist, wird die thermodynamisch günstigere (*M*)-Helix gebildet. Im resultierenden Polymer wirken die Wasserstoffbrückenbindungen entlang des Rückgrats stabilisierend, sodass für ein Polymer poly-**50** eine extrem hohe Persistenzlänge von  $q = 220$  nm gefunden wurde.<sup>[50]</sup>

Bei Verwendung des heteronuklearen Komplexes **51** entstehen unter Insertion des Monomers **50** in die Pd-C-Bindung beide diastereomeren Helices mit unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten.<sup>[51]</sup> Aufgrund des resultierenden unterschiedlichen Molekulargewichtes ist eine Trennung durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Aceton möglich.



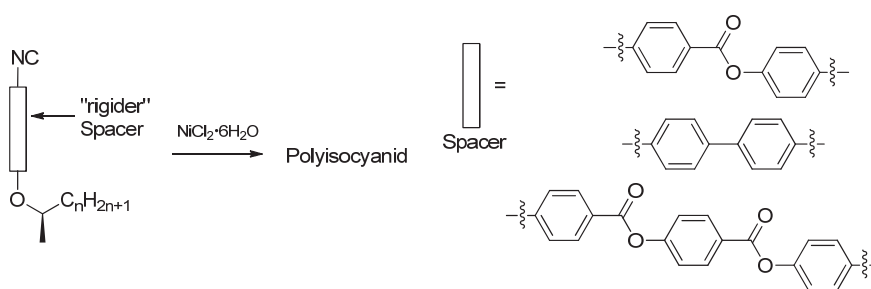
Schema 2-7: Gangselektive Polymerisation des auf L-Alanin-basierenden Isocyanids **50** mit verschiedenen Initiatoren unter verschiedenen Bedingungen.<sup>[49-51]</sup>

Sterisch anspruchsvolle, *ortho*-substituierte Isocyanide wie **52** lassen sich mit den oben genannten Initiatoren nicht polymerisieren. Durch Verwendung des Rh-basierten Initiators **53** ist dies möglich und die sterisch anspruchsvolle Gruppe in *ortho*-Position führt zu einer zusätzlichen konfigurativen Stabilität der Helix.<sup>[52]</sup>



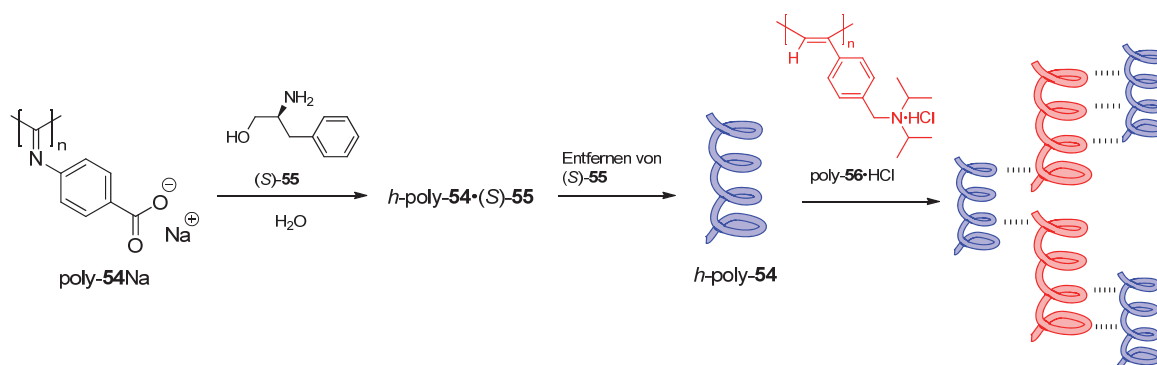
Schema 2-8: Polymerisation des *ortho*-substituierten, sterisch anspruchsvollen Isocyanids **52** durch den Rh-Initiator **53**.<sup>[52]</sup>

In einer Studie zur Induktion einer helikalen Überstruktur wurden verschiedene strukturanaloge Monomere, die sich nur in der Variation des Abstandes des zentrochiralen Kohlenstoffes zur Isocyanidfunktion, realisiert durch rigide Aryleinheiten, unterscheiden, polymerisiert (Schema 2-9).<sup>[53]</sup> Durch Vergleich der CD-Spektren wurde ermittelt, dass ein Abstand von bis zu 21 Å noch zur Induktion einer einhändig helikalen Überstruktur führt.



Schema 2-9: Schematische Darstellung der Studie des Abstandes des chiralen Zentrums zur Isocyanidfunktion.<sup>[30a]</sup>

Die Induktion einer helikalen Überstruktur kann bei Polyisocyaniden, wie bei Polyacetylenen, durch Annealing in Gegenwart eines chiralen Amins erreicht werden (Schema 2-10).<sup>[54]</sup> Nach Entfernen des chiralen Amins aus dem polymeren Addukt poly-**54**·**55** bleibt die induzierte Überstruktur bestehen. Yashima et al. gelang es zudem diese zu nutzen und durch Zugabe eines weiteren achiralen Polyelektrolyts, basierend auf einem Polyacetylen (poly-**55**·HCl), ebenfalls eine chirale Induktion in dessen Rückgrat zu beobachten.

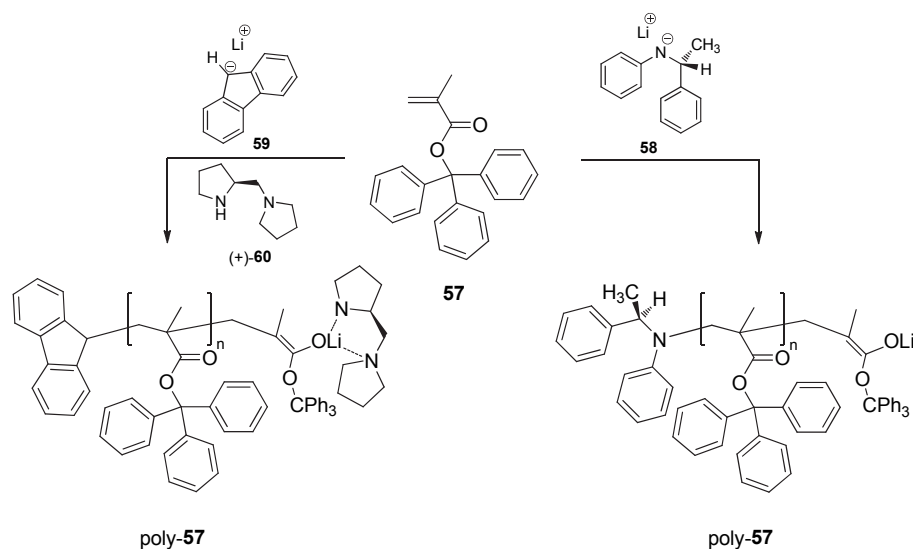


Schema 2-10: Induktion einer chiralen Überstruktur in ein Polyisocyanid poly-**54**Na und Weitergabe der chiralen Information an ein vorher achirales Polyacetylen poly-**55**•HCl (blau: Polyisocyanid, rot: Polyacetylen, *h*: helikal chiral).<sup>[30a, 54]</sup>

Ein Vorteil der Klasse der Polyisocyanide ist die Vielzahl an Initiatorsystemen, die selbst eine hohe funktionelle Gruppentoleranz aufweisen. Auch die Existenz eines Initiatorsystems zur Polymerisation sterisch anspruchsvoller Monomere ist bemerkenswert. Diese Besonderheit trägt aber dem Fakt Rechnung, dass entweder ein hoher sterischer Anspruch in der Nähe der Isocyanidfunktion oder in den Seitenketten ein Wasserstoffbrückenbildner präsent sein muss, um im hohen Maß eine einhändig helikale Überstruktur zu induzieren und zu konservieren. Dies schränkt die konstitutionelle Breite der Monomere ein.

## 2.2.2 Polytriarylmethylmethacrylate

Helikal chirale Polytriarylmethylmethacrylate werden durch gangselektive anionische Polymerisation von sterisch überfrachteten Methacrylderivaten wie z. B. **57** erhalten (Schema 2-11).<sup>[30, 55]</sup> Die Kontrolle der Gangselektion kann durch Einbau einer chiralen Gruppe, z. B. aus Initiator **58**, beim Start der Polymerisation oder durch Komplexierung des wachsenden Kettenendes mit einem chiralen Liganden, wie z. B. (+)-PMP **60**, erreicht werden. Zusätzlich ist eine hohe Isotaktizität bei der Polymerisation entscheidend für das Erreichen einer hohen Gangselektivität.



Schema 2-11: Gangselektive Polymerisation von Methacrylat **57** induziert durch eine chirale Endgruppe (rechts) oder eine chirale Ligandensphäre am wachsenden Kettenende (links).<sup>[30a, 55]</sup>

Um die Helix zu stabilisieren sind sterisch anspruchsvolle Reste in der Seitenkette des Monomers nötig. Eine Auswahl zeigt Abbildung 2-1 sowie ein Initiatorsystem basierend auf einem Co-Salen-Komplex **64**, welches eine gangselektive radikalische Polymerisation erlaubt. Die konformative Anordnung der propellerartigen Triaryleinheit unter dem Einfluss der helikalen Überstruktur wurde in der Literatur ebenfalls diskutiert.<sup>[56]</sup>

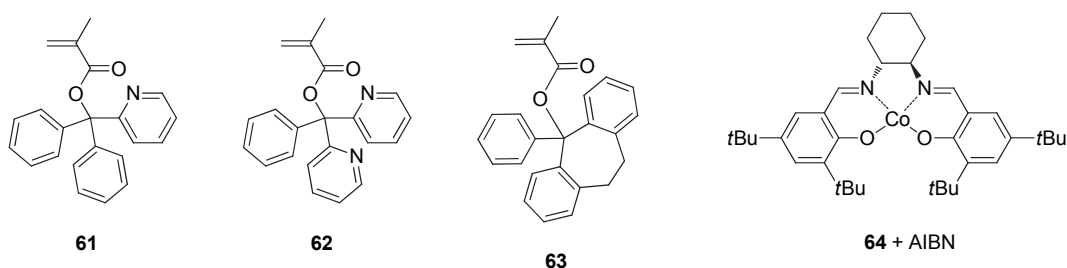


Abbildung 2-1: Weitere Beispiele für Monomere zur Darstellung helikal chiraler Polytriarylmethylmethacrylate sowie das Initiatorsystem **64** zur radikalischen Polymerisation.

Die zwingende Präsenz der Triarylmethylgruppe um eine helikale Überstruktur zu stabilisieren, ist wohl der größte Nachteil dieser Polymerklasse. Dadurch ist die konstitutionelle Breite gerade auf dem Gebiet der Katalyse extrem eingeschränkt.

## 2.3 Katalyse in der Gegenwart von helikal chiralen Polymeren

Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht des Einsatzes helikal chiraler Polymere in der asymmetrischen Katalyse gegeben, die auch von Übersichtsartikeln<sup>[30a, 57]</sup> gedeckt wird. Dabei werden bis auf eine Ausnahme nur Katalysen mit den oben vorgestellten, synthetischen Polymerklassen dargestellt. Die Ausnahme betrifft Katalysen mit sogenannten Biopolymeren, nämlich Peptide, Proteine und DNA, die am Rande des hier bearbeiteten Themenkomplexes stehen.

In Abbildung 2-2 ist schematisch die im Arbeitskreis Reggelin et al. entwickelte Arbeitshypothese bezüglich des erfolgreichen Designs von Katalysatoren basierend auf helikal chiralen Polymeren wiedergegeben. Die Güte des erwarteten Chiralitätstransfers wurde anhand der Konstitution und angedeuteten Konformationen der verwendeten Katalysezentren klassifiziert.

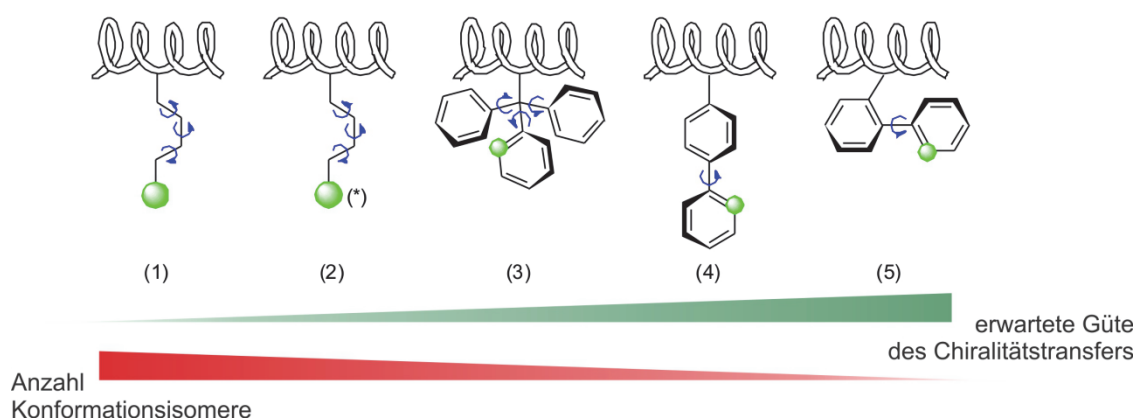
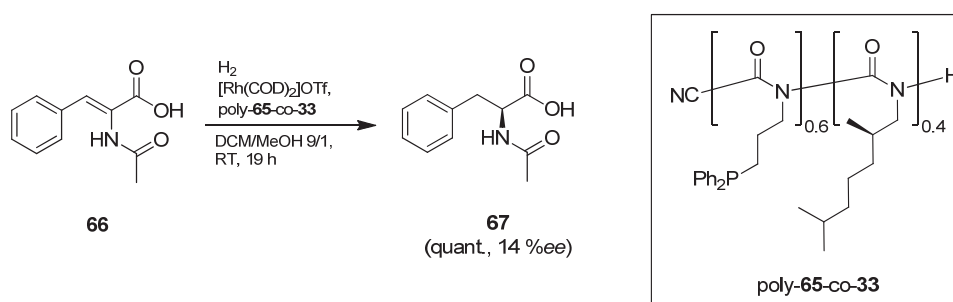


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Anbindung einer katalytisch aktiven Funktion an ein helikal chirales Polymerrückgrat, potentielle Rotationsfreiheitsgrade und erwartete Güte des Chiralitätstransfers nach der Arbeitshypothese im Arbeitskreis Reggelin (die markierte Position repräsentiert eine katalytisch aktive Funktion oder Donoratom für ein Metallzentrum).

Durch Situation (1) ist das Anbinden eines katalytisch aktiven Zentrums an ein helikales Polymerrückgrat durch einen (langen) konformationell flexiblen Alkylrest beschrieben. Situation (2) beschreibt eine ähnliche Situation mit dem erheblichen Unterschied, dass in der näheren Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums noch ein weiteres stereogenes Element präsent ist. Die konformationelle Situation in Polytriarylmethylmethacrylaten ist durch die Skizze (3) wiedergegeben. Zur weiteren Reduktion der konformationellen Freiheitsgrade werden im Arbeitskreis Reggelin die Realisierung der Situationen (4) und (5), die direkte

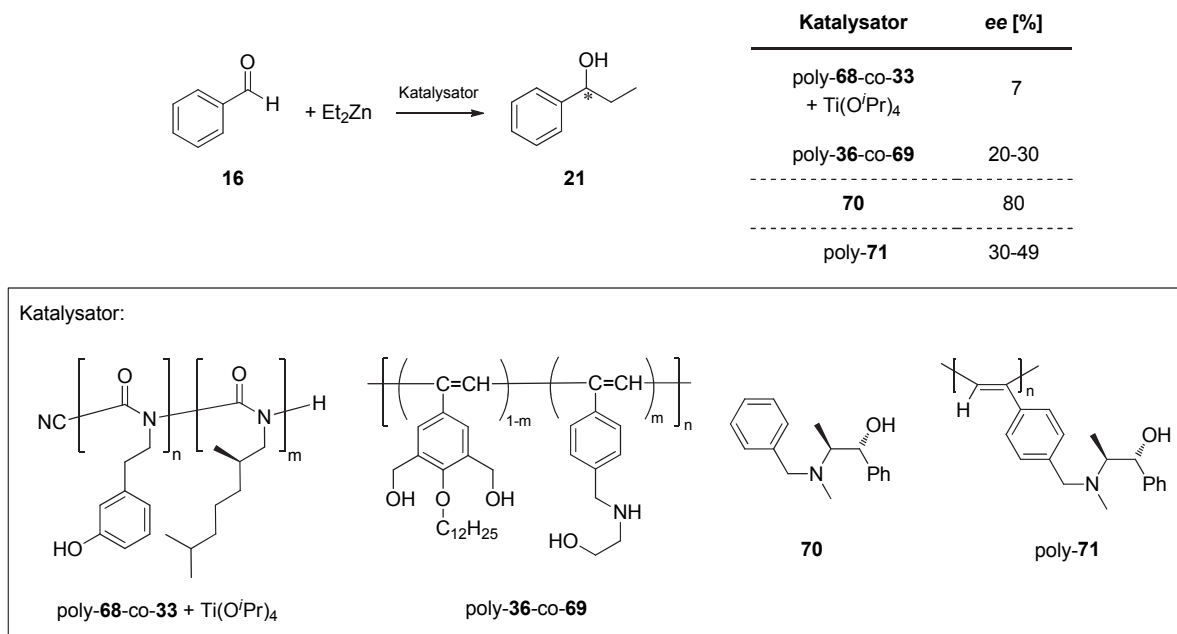
Als erstes Beispiel zur Realisierung der Situation (1) sei der Hydrierkatalysator auf Basis eines helikal chiralen Polyisocyanats mit phosphan-funktionalisierten Seitenketten poly-**65-co-33** von Reggelin et al. aus dem Jahr 2004 genannt (Schema 2-12).<sup>[59]</sup> Das Design des chiralen Liganden poly-**65-co-33** beruht einzig auf der asymmetrischen Induktion am P-Donor durch die helikale Überstruktur,<sup>a</sup> wodurch das Produkt **67** mit 14 %*ee* in quantitativer Ausbeute erhalten wurde.



Ein weiteres strukturanaloges Beispiel, das der genannten Situation entspricht, ist das Polyisocyanat poly-**68-co-33** als Ligand für Titan bei der Addition von Diethylzink an den Benzaldehyd **16** (Schema 2-13).<sup>[60]</sup> Aoki et al. berichten für die gleiche Reaktion über die Verwendung eines Copolymers poly-**36-co-69**, dessen helikale Struktur bei der Polymerisation durch einen Rh-Katalysator in Gegenwart eines chiralenamins erzeugt wurde (vgl. auch Schema 2-2).<sup>[61]</sup> Für beide Polymere wurde in der Katalyse ein Enantiomerenüberschuss  $< 30\%$  ee gefunden, der deutlich unter den Enantioselektivitäten für niedermolekulare Aminoalkohole wie *N*-Benzylephedrin **70** (80 % ee) liegt.<sup>[62]</sup>

<sup>a</sup> Die Zentrochiralität der Seitenkette (Comonomer **33**) wird hierbei nur als Induktor für die helikale Chiralität benötigt. Durch die räumliche Distanz zum P-Donoratom ist ein direkter Effekt auf den Katalysezyklus wohl nicht operativ.

Schluss nahe, dass eine *mismatched* Situation vorliegt. Die Zentrochiralität der Aminogruppe und die helikale Chiralität des Rückgrates induzieren jeweils eine andere absolute Konfiguration im Produkt, wodurch letztlich eine Pattsituation resultiert.

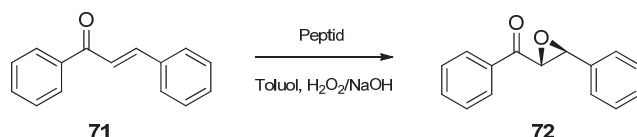


Schema 2-13: Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **16** unter Verwendung von helikal chiralen Polyisocyanaten<sup>[60]</sup> bzw. Polyacetylenen<sup>[61-62]</sup> als Katalysatoren.

Es existieren noch einige weitere Beispiele zur Katalyse von helikal chiralen Polymeren mit zentrochiralen Seitenketten, in denen der Enantiomerenüberschuss und die Ausbeuten gegenüber den niedermolekularen Referenzsystemen allerdings deutlich zurückgehen.<sup>[63]</sup>

Ein Beispiel, das eine erfolgreiche Kooperation von verschiedenen stereogenen Elementen darstellt, ist die Epoxidierung von Chalkon **72** unter Verwendung von Polypeptiden, welche im Jahr 1984 von Julia und Colonna beschrieben wurde (Schema 2-14).<sup>[64]</sup> Je größer die Kettenlänge des verwendeten poly-L-Alanins, desto höher waren auch die beobachteten Enantioselektivitäten. Dies wurde so interpretiert, dass ab einer gewissen Kettenlänge das Polypeptid in eine bevorzugte Überstruktur faltet und so eine chirale Amplifikation innerhalb einer makromolekularen Struktur realisiert wird. Allerdings stellt diese Polymerklasse keine generelle Lösung dar, denn für Phosphan-substituierte Dodecapeptide nach Gilbertson et al. wurden nur geringe Enantiomerenüberschüsse bei der Verwendung als Ligand in der asymmetrischen Hydrierung beobachtet.<sup>[65]</sup>

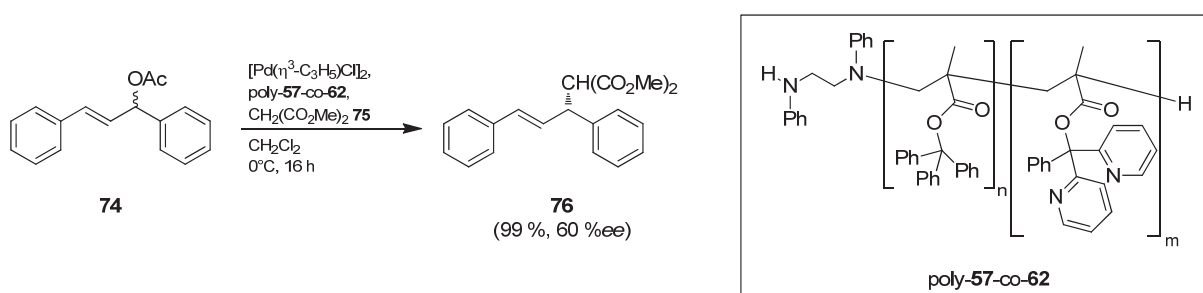




Peptid	ee [%]
Ala <sub>6</sub> -OH	12
Ala <sub>19</sub> -OH	80
Ala <sub>50</sub> -OH	96

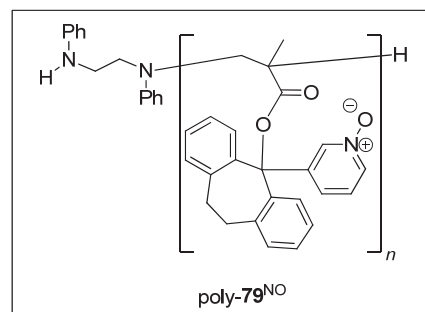
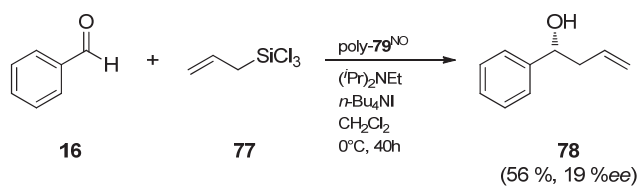
Schema 2-14: Epoxidierung von Chalkon **72** durch Poly-L-alanine mit verschiedenen Kettenlängen.<sup>[64]</sup>

Das erste Beispiel einer C-C-verknüpfenden Reaktion in Gegenwart eines helikal-chiralen Liganden beschrieben Reggelin et al. im Jahr 2002.<sup>[59, 66]</sup> Als Ligand für Pd wurde das helikal chirale Polytriarylmethylmethacrylat poly-**57-co-62** eingesetzt, welches durch anionische Copolymerisation in Gegenwart von (+)-PMP erhalten wurde. Die beobachtete Selektivität von 60 %ee in der Substitutionsreaktion kann alleine auf die Induktion durch das chirale Polymerrückgrat zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Polymeren ist hier die Situation (3) (Abbildung 2-2) realisiert worden.



Schema 2-15: Asymmetrische allylische Substitution in Gegenwart des bispyridyl-haltigen Polytriarylmethylmethacrylates poly-**57-co-62**.<sup>[59, 66]</sup>

Die genannte Klasse der Pyridin-haltigen Polytriarylmethylmethacrylate konnte auch erfolgreich als Organokatalysator in der Allylübertragung eingesetzt werden (Schema 2-16).<sup>[67]</sup> Reggelin et al. gelang durch Umsetzung mit *m*CPBA die erfolgreiche Darstellung des Organokatalysators poly-**79**<sup>NO</sup>. Dieser katalysierte die Allylübertragung mit 56 % Ausbeute bei einer Enantioselektivität von lediglich 19 %ee!



Schema 2-16: Allylübertragung katalysiert durch das *N*-Oxid des Polytriarylmethylmethacrylates poly-79.<sup>[67]</sup>

Als Grund für die geringe asymmetrische Induktion wird ein mangelnder Chiralitätstransfer von dem helikalen Rückgrat auf die Triarylmethyleinheit der Seitenkette ausgemacht. Unter Chiralitätstransfer sei der lokale Einfluss des helikalen Rückgrates als statisches stereogenes Element auf die Mikroumgebung einer katalytisch aktiven Funktion bzw. eines Donoratoms für ein Metallzentrum insbesondere die Induktion oder Kontrolle von dort vorhandenen labilen stereogenen Elementen verstanden. Durch die räumliche Nähe der Helix zu der konformationell labilen Triarylmethyleinheit in Polytriarylmethylmethacrylaten wird in dieser eine chirale propellerartige Konformation induziert.<sup>[59]</sup> Die Kontrolle dieser diastereomorphen Konformationen der Triarylmethyleinheit ist allerdings nicht simpel, sind hier doch z. B. im Fall des Polymers poly-79<sup>NO</sup> 16 Stereoisomere möglich (zwei unterschiedlich substituierte Aromaten, keine lokale C<sub>2</sub>-Symmetrie<sup>[68]</sup>).<sup>[67]</sup> Abbildung 2-3 soll diese Stereoisomere nochmals veranschaulichen, die unterschiedliche Performance in der Katalysereaktion zeigen können.

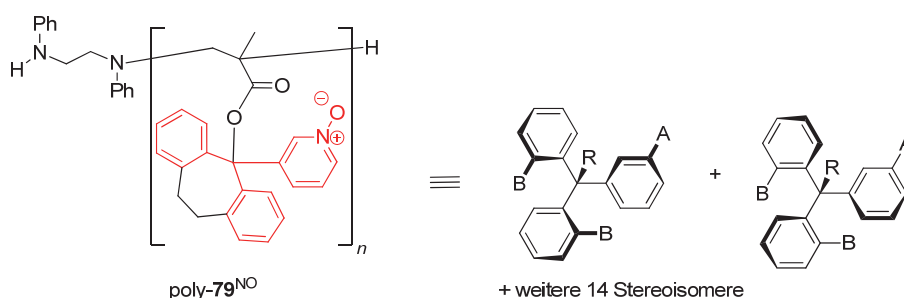


Abbildung 2-3: Polymerer Organokatalysator poly-79<sup>NO</sup> und zwei ausgewählte, chirale Konformationen der Triarylmethyleinheit (rot im Polymer) zur besseren Illustration abstrahiert.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde im Arbeitskreis Reggelin das Konzept zum Einsatz helikal chiraler Polymere in der asymmetrischen Katalyse hinsichtlich der Reduktion der Anzahl an möglichen chiralen Konformationen an einem katalytisch aktiven Zentrum weiterentwickelt. Vielversprechend scheint es Biarylachsen als prostereogenes Element unter dem Einfluss der helikalen Überstruktur entlang eines Polymerrückgrates zu präsentieren, um eine effektive Kontrolle durch das helikale Rückgrat zu gewährleisten (Situationen (4) und (5) in Abbildung 2-2).

Axiale Chiralität, für die in der Literatur der Begriff Atropisomerie (aus dem griechischen: *a* = nicht und *tropos* = Drehung)<sup>[69]</sup> geprägt wurde, ist an zwei Voraussetzungen geknüpft. Erstens muss eine Achse vorliegen, deren Rotation aufgrund der Art der Substituenten gehindert ist und zweitens müssen die Substituenten auf beiden Seiten der Achse unterschiedlich sein ( $A \neq B$  und  $A' \neq B'$ , Abbildung 2-4).<sup>[70]</sup>

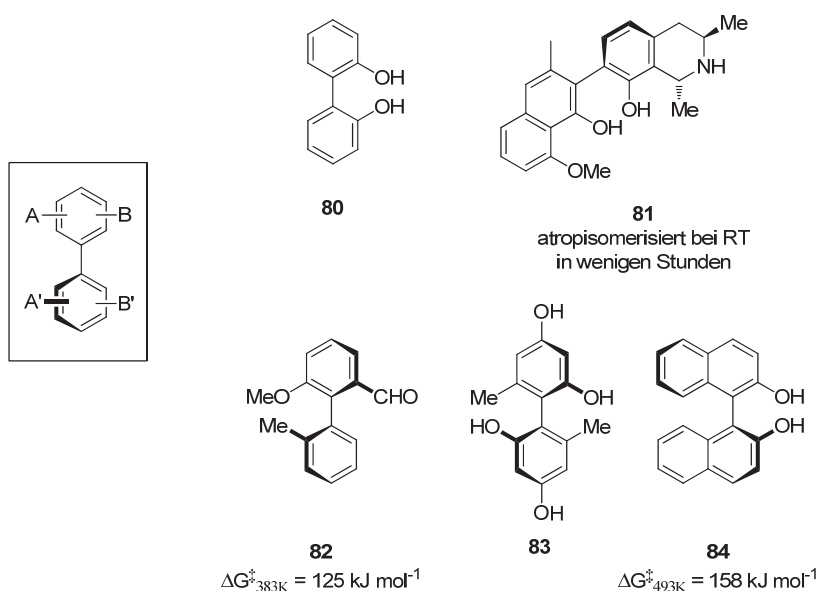


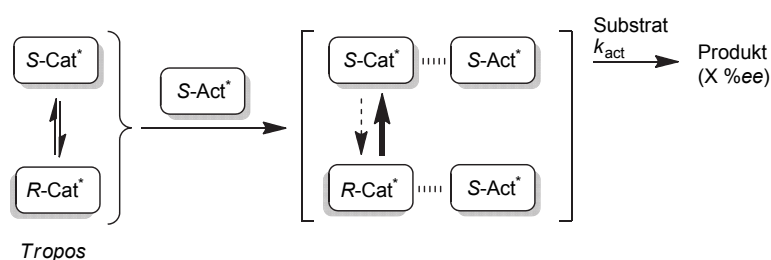
Abbildung 2-4: Auswahl an *tropo*- bzw. konfigurativ semilabilen (obere Reihe) und *atropo*-Biarylen auf Phenolbasis (Daten aus der Literatur<sup>[70]</sup> entnommen).

Eine willkürlich definierte Grenze legt fest, dass ab einer Halbwertszeit  $\tau = 1000$  s ( $\Delta G^\ddagger_{300K} = 93.5$  kJ mol<sup>-1</sup>) für zwei separierbare Spezies die Bezeichnung Atropisomere verwendet werden kann.<sup>[69]</sup> *Ortho*-substituierte 2,2'-Biaryle sind in der Regel konfigurationslabil (z. B. 2,2'-Biphenol **80**), außer bei sehr sperrigen Substituenten (z. B. 1,1'-Binaphthyl). Dreifach *ortho*-substituierte Biaryle bilden in der Regel stabile Atropisomere, z.B. das Biaryl **82** in Abbildung 2-4. Sind die Substituenten hinreichend klein, kann hier allerdings eine langsame Rotation um die Biarylachse wie in Biphenol **81**

beobachtbar sein. Die sterische Abstoßung korreliert dabei weitestgehend mit den van-der-Waals-Radien der Substituenten ( $I > Br > Me > Cl > OMe > F > H$ ).<sup>[70-71]</sup> Vierfach *ortho*-substituierte Biaryle liegen praktisch immer und unabhängig des sterischen Anspruches der Substituenten als Atropisomere vor. Hier kann die Rotationsbarriere sehr große Werte annehmen, wie z. B. bei BINOL **84**.

Die Kontrolle der enantiomorphen Konformationen einer entsprechend substituierten *tropos*-Biarylachse durch die helikale Überstruktur und somit das Zusammenwirken während des Katalysezyklus kann nach zwei Modellvorstellungen verlaufen (Abbildung 2-5). Diese sind dem Konzept der asymmetrische Aktivierung (engl. *asymmetric activation concept*)<sup>[69, 72]</sup> angelehnt, welches das Zusammenwirken eines chiralen Aktivators mit einem chiralen oder racemischen bzw. konfigurationslabilen Katalysator beschreibt.<sup>[73]</sup> Adaptiert auf die Situation der *tropos*-Biarylachse unter dem Einfluß der helikalen Überstruktur stellt Erstere das dynamische stereogene Element dar, während der Helix die Rolle des chiralen Aktivators zu kommt.

A) thermodynamische Kontrolle



B) kinetische Kontrolle

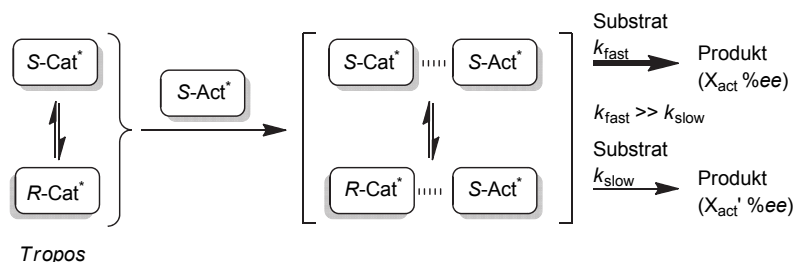
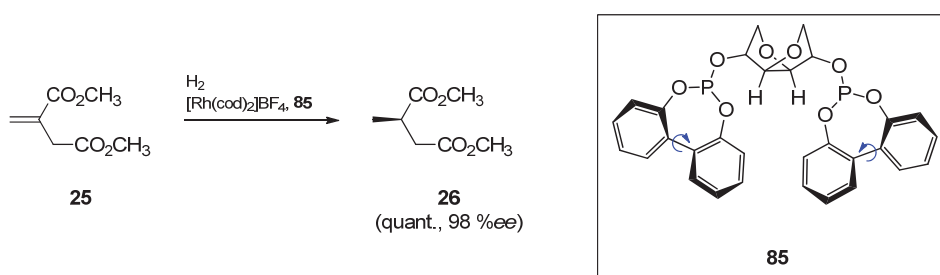


Abbildung 2-5: Asymmetrische Aktivierung eines Katalysators mit einer *tropos*-Biarylachse in Anlehnung an die Literatur<sup>[69]</sup>. Bezogen auf die Situation in entsprechend designten Polymeren: S-Cat\* bzw. R-Cat\* sind stereoisomere Konformationen der Biaryleinheiten, S-Act\* repräsentiert die helikale Überstruktur des Polymers.

Modell A) beschreibt die Bildung *einer* katalytisch aktiven, diastereomorphen Konformation. Dabei nehmen alle *tropos* Biarylachsen die von der Helix diktierte Konformation ein, welche

alleine für die Selektivität bei der Umsetzung des Substrates verantwortlich ist. Modell **B**) beschreibt die Bildung von mehreren diastereomorphen Konformationen, die weiterhin durch eine Epimerisierungsreaktion gekoppelt sind und von denen nur eine katalytisch aktiv bzw. aktiver ist. Im günstigsten Fall ist diese eine Konformation den anderen derartig überlegen, dass sie alleine die Stereoselektivität im Katalysezyklus bestimmt. Dies ähnelt einer *in situ* ablaufenden, dynamisch kinetischen Racematspaltung eines racemisch eingesetzten Liganden.

Der in Schema 2-17 gezeigte Ligand **85** von Reetz et al. ist ein Beispiel für den Verlauf einer Katalyse nach dem Modell **B**). Hier kontrolliert die Zentrochiralität eines von Mannit abgeleiteten Aktivators die *Tropo*sachsen von zwei biphenolischen Fragmenten. Mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie konnten mehrere Spezies beobachtet werden, wovon eine aber bestimmend war und das Hydrierungsprodukt **26** mit 98 %*ee* lieferte.<sup>[74]</sup>

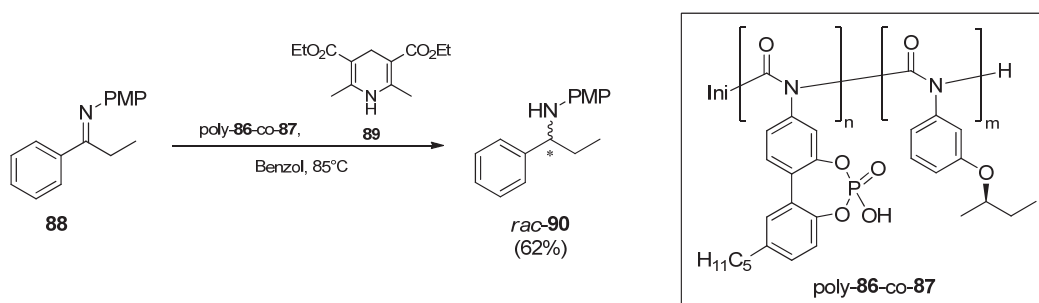


Schema 2-17: Asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **25** in Gegenwart des Liganden PHelix **85** nach Reetz et al.<sup>[74]</sup>

Zur synthetischen Realisierung des eben erläuterten Konzeptes, sowie der in Abbildung 2-2 schematisch dargestellten radialen (Situation 4) bzw. axialen (Situation 5) Ausrichtung der Biarylachse relativ zum Polymerrückgrat, wurden zwei Polymerklassen identifiziert. Radial ausgerichtete Biarylachsen sollten an Polyisocyanaten zu präsentieren sein, während für die axiale Ausrichtung die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Klasse der Polychinoxaline vielversprechend erscheint. Eine ausführliche Vorstellung dieser Polymerklasse ist in Kapitel 2.4 gegeben. Die Tragfähigkeit des eben erläuterten Konzeptes wird durch die Arbeiten von Suginome et al. deutlich, die gegen Ende der vorliegenden Arbeit publiziert wurden.

Im Rahmen einer Dissertation im Arbeitskreis Reggelin<sup>[58b]</sup> konnten schon Derivate von 2,2'-Biphenolen unter dem Einfluss eines helikal chiralen Polyisocyanatrückgrates studiert werden. Basierend auf diesem System konnte das erste organokatalytisch aktive Phosphorsäurederivat poly-**86-co-87** basierend auf einem löslichen Polymer erhalten werden

(Schema 2-18). Leider konnte in der studierten Hydrierungsreaktion keine Enantioselektivität beobachtet werden, da das Polymer beim Herstellungsprozess seine Überstruktur einbüßte. Dabei wurden Hinweise gefunden, dass nach der Induktion einer Vorzugskonformation in die Biarylachse durch Rückkopplung diese selbst für die Racemisierung des dynamisch helikalen Polyisocyanatrückgrates sorgt.



Schema 2-18: Reduktion des Imins **88** katalysiert durch das polymere Phosphorsäurederivat **poly-86-co-87**.<sup>[58b]</sup>

## 2.4 Polychinoxaline

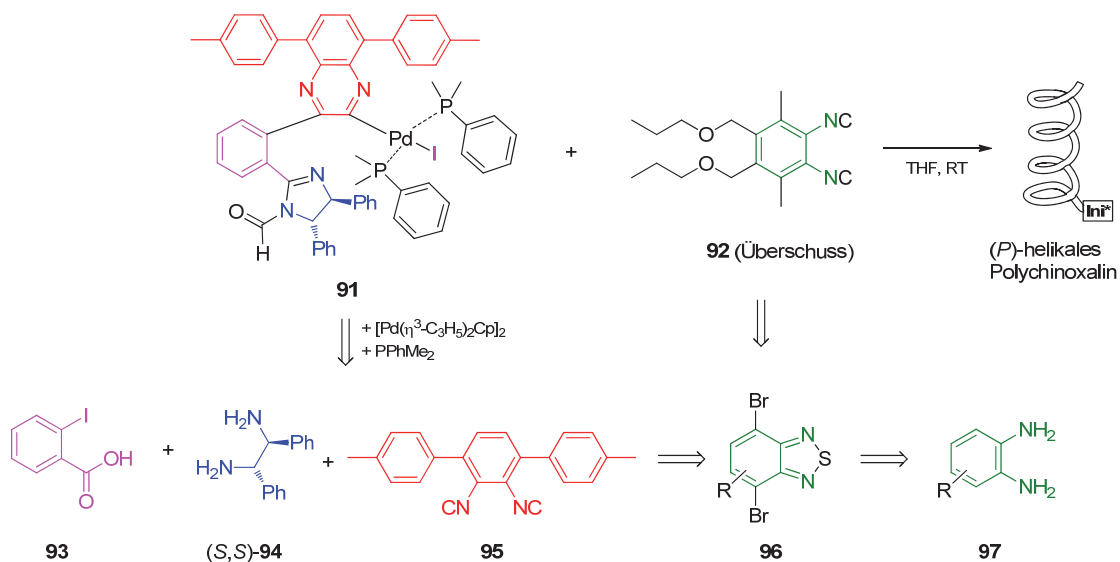
Isocyanide, genauer aromatische vicinale Diisocyanide, stellen die Monomerbasis der Polychinoxalin(2,3-diyl)e nach Ito et al. dar.<sup>[75]</sup> Isocyanide sind isoelektronisch zu Kohlenstoffmonoxid unterscheiden sich aber in ihrem Insertionsverhalten in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Kohlenstoffmonoxid insertiert nur *einfach* in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung. Der resultierende Acyl-Metall-Komplex scheint zu keiner weiteren Insertionsreaktion von CO befähigt, wohl aber gegenüber einer Insertionsreaktion von Olefinen wodurch streng alternierende Polyalkylketone zugänglich sind.<sup>[76]</sup> Isocyanide hingegen reagieren unter *sukzessiver* Insertion mit einem Übergangsmetallkomplex zu einem Polymermolekül ab. Seit den 1960er Jahren ist diese Polymerklasse bekannt und die Synthese von einhändig helikalen Polyisocyaniden durch chirale Initiatoren oder chirale Isocyanidmonomere gut entwickelt (vgl. Kapitel 2.2.1).<sup>[30, 77]</sup> Blockcopolymere von Isocyaniden und Olefinen, wie z. B. Allenen<sup>[78]</sup> oder Butadien<sup>[79]</sup>, sind ebenfalls literaturbekannt. Werden beide Struktur motive in vicinaler Nachbarschaft an einem Aromaten vereinigt, sollte durch sukzessive Insertion bei der Polymerisation durch einen Übergangsmetallkomplex ein neues aromatisches System entstehen. Im Falle von

---

2-Alkynylphenylisocyaniden konnte bisher unter Verwendung eines Rh-Komplexes allerdings nur das korrespondierende Polyisocyanid ohne Einbau der Acetylengruppe isoliert werden.<sup>[52]</sup> Wird hingegen in *ortho*-Position eine weitere Isocyanidfunktion installiert, so resultiert nach sukzessiver Insertion als neuer Aromat der Heterocyclus Chinoxalin. Über eine derartige aromatisierende Oligomerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen durch Grignardverbindungen zu Oligochinoxalinen berichteten Ito et al. im Jahr 1990.<sup>[80]</sup> Die sich anschließende Entwicklung dieser einzigartigen Polymerisation hinsichtlich gangselektiver Varianten und die Eigenschaften der resultierenden Polychinoxaline sind im Folgenden zusammengefasst.

#### 2.4.1 Entwicklung und Quantifizierung der gangselektiven Polymerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen

Während unter Verwendung von Grignard-Reagenzien durch raschen Kettenabbruch nur kurze Oligomere erhalten wurde, gelang Ito et al. durch Verwendung von Pd-basierten Initiatoren die Durchführung einer lebenden Polymerisation von 1,2-Diisocyanobenzolen.<sup>[81]</sup> Durch den Einsatz chiraler Phosphan-Liganden konnte zwar keine nennenswerte Gangselektivität während der Polymerisation beobachtet werden, allerdings ließen sich chromatographisch diastereomerenreine (Oligochinoxalin)palladium(II)-Komplexe isolieren.<sup>[82]</sup> Erst die Verwendung von Pd-Komplexen mit chiralem Arylrest führte zur *direkten* gangselektiven Polymerisation.<sup>[83]</sup> In Schema 2-19 ist der Pd-basierte Initiator **91** mit der höchsten dokumentierten Gangselektivität,<sup>[83c]</sup> sowie das am häufigsten verwendete 1,2-Diisocyanobenzol **92** als Monomer abgebildet. Der Initiator ist aufgebaut aus *o*-Iodbenzoesäure **93**, dem chiralen Diamin (*S,S*)-**94** und einer Monomereinheit des Diisocyanids **95**. In Kombination erzeugen diese einzelnen Strukturfragmente eine helikale Präorganisation des Initiators, welche dann während der Polymerisation einen effektiven Transfer der zentrochiralen Information des Dihydroimidazolrestes in die helikale Überstruktur ermöglicht (vgl. auch Abbildung 2-6).



Schema 2-19: Pd-basierter Initiator **91** sowie Monomere **92** und **95** als Bestandteil des Initiators; verkürzte Retrosynthese mit farblich hervorgehobenen, zentralen Strukturmotiven.

Als Basis für die Synthese der benötigten Diisocyanide werden in der Literatur aromatische Diamine **97** bzw. deren als Benzothiadiazol **96** geschützte Analoga eingesetzt. Das Vorgehen ist dann immer gleich: Nach Einführung des Substituenten in 3- und 6-Position mittels Kreuzkupplungsreaktion an Verbindung **96** wird der Benzothiadiazolring reaktiv geöffnet, das resultierende Diamin zum Bisformamid umgesetzt und dieses anschließend zum Diisocyanid dehydratisiert.<sup>[83b, 84]</sup>

Zu dem genaueren Ablauf der Induktion des Drehsinns der Helix postulierten Ito et al. ein Gleichgewicht zwischen diastereomorphen Konformationen der wachsenden Oligomere zu Beginn der Polymerisationsreaktion (Abbildung 2-6). Durch sterische Interaktion zwischen dem chiralen Imidazolrest des Initiators und der wachsenden Helix verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten einer diastereomorphen Konformation.<sup>[83b]</sup> Mittels NOE-Experimenten an teilweise deuterierten (Trichinoxalin)palladium(II)-Komplexen konnte die Bildung und Population diastereomorpher Konformationen sogar beobachtet werden. Mit wachsender Kettenlänge verschiebt sich dieses Gleichgewicht schnell zugunsten einer Seite, denn (Pentachinoxalin)palladium(II)-Komplexe racemisieren bei 80°C in Benzol nicht.<sup>[83b, 83c]</sup>



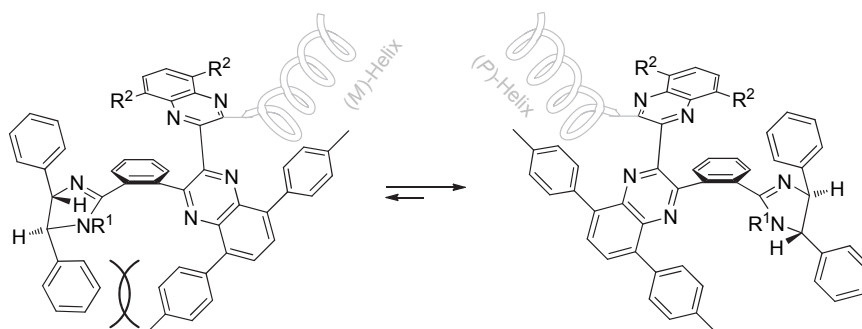


Abbildung 2-6: Postuliertes Konformerengleichgewicht auf der Stufe kurzer Oligomere bis zum (Pentachinoxalin)palladium-Komplex. Entstehende Helix nur angedeutet ( $R^1 = \text{CHO}$ ,  $R^2 = p\text{Tol}$ ).<sup>[83b]</sup>

Einen direkten Einblick in die helikale Überstruktur gelang durch eine Kristallstrukturanalyse des Pentamers **98** erzeugt durch einen Binaphthyl-basierten Initiator (Abbildung 2-7). Aus der Kristallstruktur lässt sich der Torsionswinkel zwischen zwei Chinoxalineinheiten (Ebene ABC und BCD) zu  $\Psi \approx 150^\circ$ <sup>[83b]</sup> bestimmen, welcher früher auf Basis einer Konformationsanalyse inklusive Modellierung von CD-Spektren zu  $\Psi \approx 135^\circ$ <sup>[85]</sup> abgeschätzt worden war. Für das resultierende Polymer wird somit eine  $12_5$ -Helix erwartet. Aufgrund der Bindungslängen lässt sich auch eine Koordination der vorletzten Chinoxalineinheit über den Stickstoff an das Palladiumzentrum ausmachen.<sup>[83a]</sup> Das in der Strukturformel (Abbildung 2-7) mit roter Farbe eingefärbte Strukturfragment findet sich auch bei Studien zu Insertionsreaktionen von Monoisocyaniden in Pd-C-Bindungen.<sup>[86]</sup> Diese Situation ergibt sich nach dreifacher Insertion eines Monoisocyanides, wonach anschließend keine weitere Insertionsreaktion beobachtet wird (vgl. auch Schema 3-5, Seite 82). Im Falle der Polymerisationsreaktion von Diisocyaniden ist dies nicht der Fall, denn in der Literatur<sup>[83a]</sup> ist auch die Verwendung des Pentamers **98** als Polymerisationsinitiator beschrieben. Möglicherweise ist die Ausbildung dieses 5-gliedrigen Palladacyclus durch ‚back-biting‘ für die insgesamt langsame Polymerisationsgeschwindigkeit von Diisocyaniden durch Pd-basierte Initiatoren mitverantwortlich.

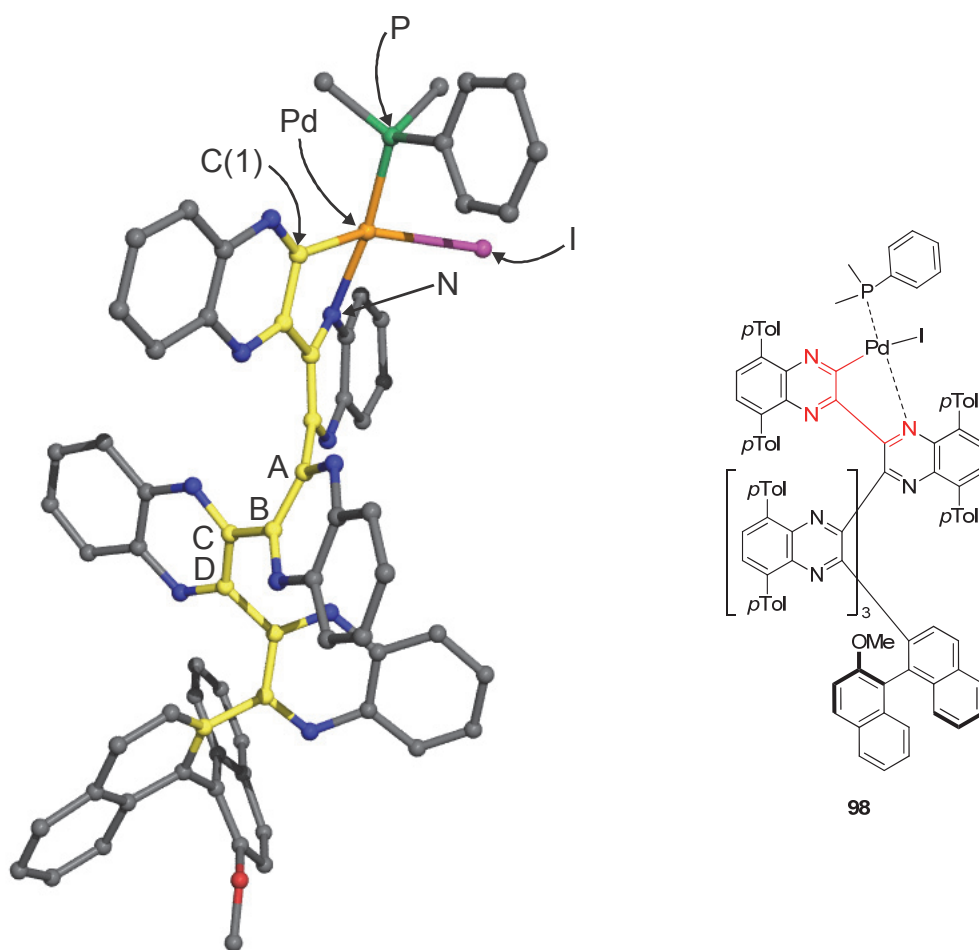


Abbildung 2-7: Kristallstruktur und Strukturformel des Pentamers **98**; Binaphthylinitiatoreinheit (unten), Pd-Terminus (oben), *p*Tol-Gruppen und H-Atome zur besseren Übersicht ausgeblendet, Helix gelb; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Pd-C = 2.002, Pd-I = 2.733, Pd-P = 2.2214, Pd-N = 2.144. ABC und BCD definieren jeweils die Ebenen für die Bestimmung des Torsionswinkels zu  $\Psi = 150^\circ$ .<sup>[83b]</sup>

Im weiteren Verlauf ihrer Studien zu Polychinoxalinen entwickelten Ito und Suginome et al. verschiedene Skalen zur Quantifizierung der induzierten Gangselektion (englisch: *screw sense excess*, %*se*<sup>[83c, 87]</sup>). Diese basieren alle auf der CD-spektroskopischen Analyse der synthetisierten Polymere unterscheiden sich aber in dem jeweils als Maximum angenommenen Referenzwert.

Bevor diese vorgestellt werden, soll zunächst kurz das UV-Spektrum von Chinoxalin (Abbildung 2-8) zum besseren Verständnis diskutiert werden. Die markierten Banden (Balken) sind der Literatur<sup>[88]</sup> entnommen. Am wenigsten intensiv wurde der  $\pi^* \leftarrow n$  Übergang bei 370 nm identifiziert. Die fünf weiteren Banden sind jeweils der arabischen Nummer folgend den  $\pi^* \leftarrow \pi$  – Übergängen zugeordnet und farblich der Polarisierung entlang der

langen (blau) oder der kurzen Achse (grün) des Chinoxalins entsprechend abgestimmt. Ihre Intensität wurde gemäß den in der Literatur angegebenen Werten angepasst. Eine Übereinstimmung mit einem selbst aufgenommenen Spektrum von Chinoxalin **99** in *n*-Hexan (gestrichelte Linie) ist gegeben.

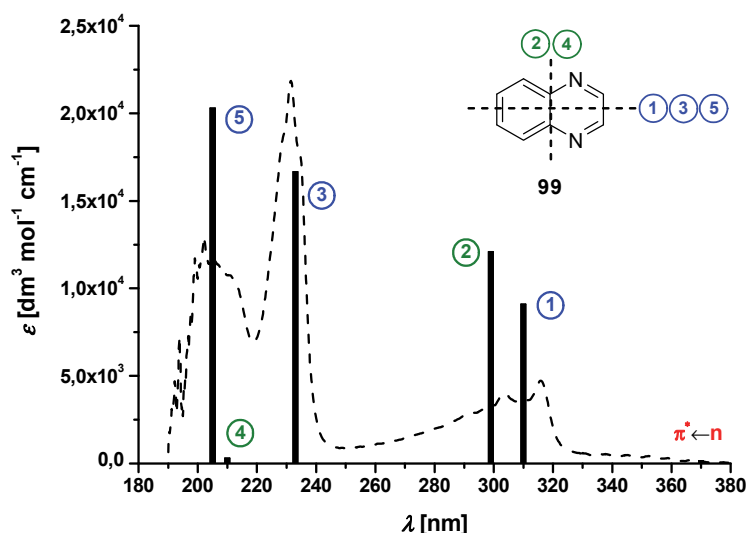
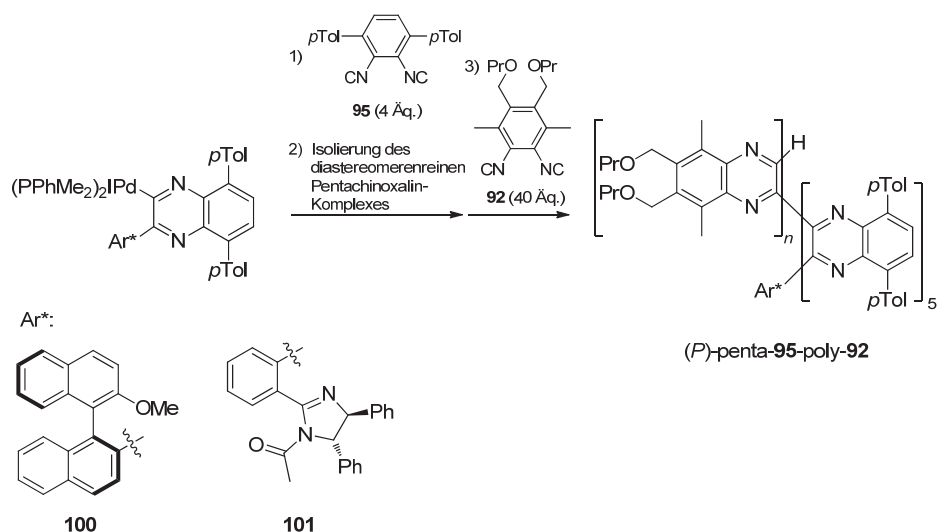


Abbildung 2-8: UV-Spektrum von Chinoxalin (gestrichelte Linie, 1 mg/100 mL *n*-Hexan) und berechnete Banden (Balken) entnommen aus der Literatur (JACS **1982**, 104, 7062)<sup>[88]</sup>.

Durch Erzeugung eines Wirt-Gast-Komplexes zwischen  $\beta$ -Cyclodextrin und Chinoxalin **99** konnten Hatano et al. einen induzierten circularen Dichroismus des Heterocyclus messen.<sup>[88]</sup> Es wurden Banden bei 370 nm, 320 nm und 230 nm beobachtet, wobei in dieser Reihenfolge die Intensität im CD-Spektrum zunimmt (keine Abbildung). Während die Bande des  $\pi^* \leftarrow n$  Übergangs bei 370 nm recht isoliert im CD-Spektrum liegt, sind bei 320 nm zwei Übergänge gemäß dem UV-Spektrum beteiligt, die sich nicht voneinander separieren lassen. Die Bande bei 230 nm ist wiederum einigermaßen separiert und deren Exciton-Kopplung in CD-Spektren von Polychinoxalinen wurde von Ito et al. bei der Bestimmung der Gangrichtung der Helix als Referenz verwendet.<sup>[85]</sup> Zur Quantifizierung der Gangselektivität nach der Polymerisation wurde sie in der neueren Literatur nicht herangezogen, was eventuell auf den Absorptionsbereich des bei der Messung verwendeten Lösungsmittels zurückzuführen ist.

Die erste Vorgehensweise von Ito et al. zur Quantifizierung der Gangselektivität nach der Polymerisation bestand in der Synthese von Referenzpolymeren basierend auf

diastereomerenreinen *penta*(Chinoxalin)-palladium(II) Komplexen (Schema 2-20). Hierzu wurden die durch geeignete Wahl von Substituenten (Binaphthyl- bzw. Dihydroimidazolrest) in einer helikalen Konformation präorganisierten, chiralen Pd-Aryl-Komplexe **100** bzw. **101** mit Diisocyanid **95** jeweils zu einem Pentamer umgesetzt.<sup>[83b, 83c]</sup> Die helikale Stabilität auf dieser Stufe<sup>[83a]</sup> erlaubte es Ito et al. durch sukzessive GPC und HPLC den jeweiligen diastereomerenreinen Pentamer-Pd-Komplex zu isolieren. Diese wurden anschließend mit dem Diisocyanid **92** umgesetzt und die erhaltenen Polymere als Referenzmaterial für die CD-spektroskopische Quantifizierung herangezogen. Als Maß wurde dabei die Intensität der Bande bei 363 nm im CD-Spektrum verwendet, die für die synthetisierten Referenzpolymere auf 100 %*se* gesetzt wurde.

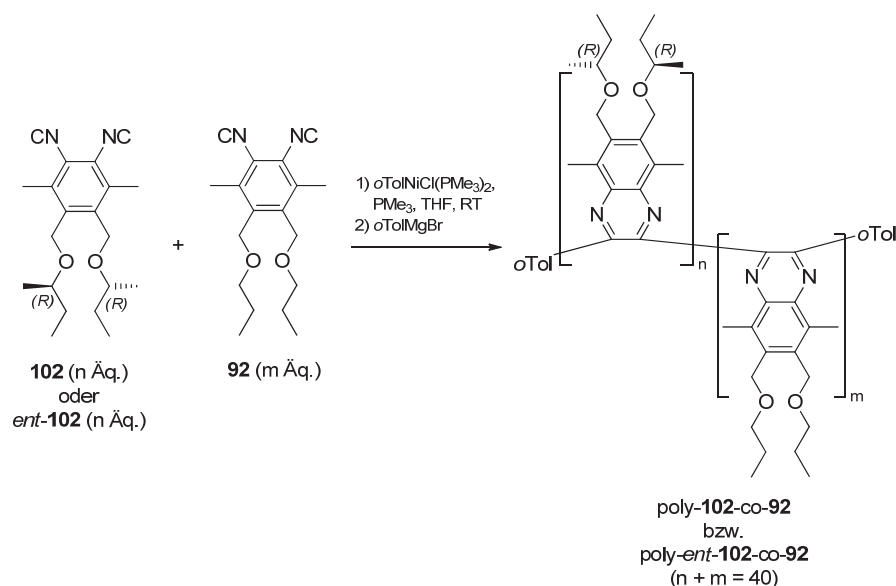


Schema 2-20: Synthese des Referenzpolymers penta-**95**-poly-**92**, welches durch die Vorgehensweise bei der Synthese von Ito et al. als diastereomerenrein aufgefasst wurde.<sup>[83b, 83c]</sup>

Durch dieses Vorgehen wurde zwar zunächst eine Skala geschaffen, die aber nicht absolut war. Dies wird daran deutlich, dass in Abhängigkeit der verwendeten chiralen Arylgruppe eine Korrektur des Maximums dieser Skala von Nöten war.<sup>[83c]</sup> Effektiv spiegelt sich dies in der Bewertung (Abstufung) der untersuchten unimeren Pd-Initiatoren bezüglich ihrer Gangselektivität mit fortschreitender Entwicklung wieder.

Suginome et al. entwickelten diesen Ansatz im Jahr 2010 weiter.<sup>[87]</sup> Anstelle des chiralen Initiators wurden statistische Copolymere aus chiralen **102** bzw. *ent*-**102** und achiralen **92** Diisocyaniden in verschiedenen Verhältnissen synthetisiert (Schema 2-21). Die so erhaltenen Copolymere wurden CD- und UV-spektroskopisch am  $\pi^* \leftarrow n$  Übergang bei 366 nm

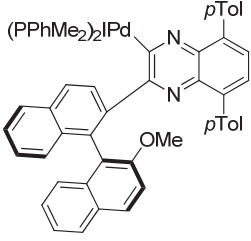
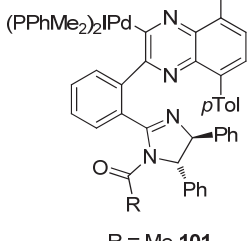
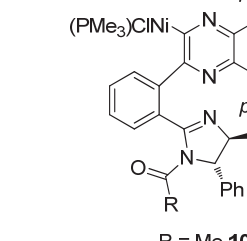
untersucht. Variierende Intensitäten in den Spektren, resultierend aus dem unterschiedlichen Ausmaß konfigurativer Einhändigkeit der jeweiligen Polymerprobe, wurden dabei durch den anisotropen Faktor  $g_{\text{abs}}$  ausgedrückt (Details zum anisotropen Faktor siehe Kapitel 3.1, Seite 59). Es konnte ein nicht-linearer Effekt zwischen dem anisotropen Faktor  $g_{\text{abs}}$  des Polymers und der Anzahl der eingebauten chiralen Monomere gefunden werden. Durch Extrapolation wurde für ein absolut einhändiges, rechtsgängiges Polychinoxalin (100 %*se*) ein anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}} = 2.39 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Zwischen der Anzahl der eingebauten chiralen Monomere und der Energiedifferenz zwischen (*M*)- und (*P*)-Helix wurde ein linearer Zusammenhang aufgestellt. Suginome et al. bestimmten den Energiebeitrag jedes eingebauten Monomers (*R,R*)-**102** in CHCl<sub>3</sub> zur (*P*)-Helix zu 0.59 kJ mol<sup>-1</sup>.



Schema 2-21: Synthese helikal chiraler Polychinoxaline durch statistische Copolymerisation achiraler (**92**) und chiraler (**102**) Monomere.<sup>[87]</sup>

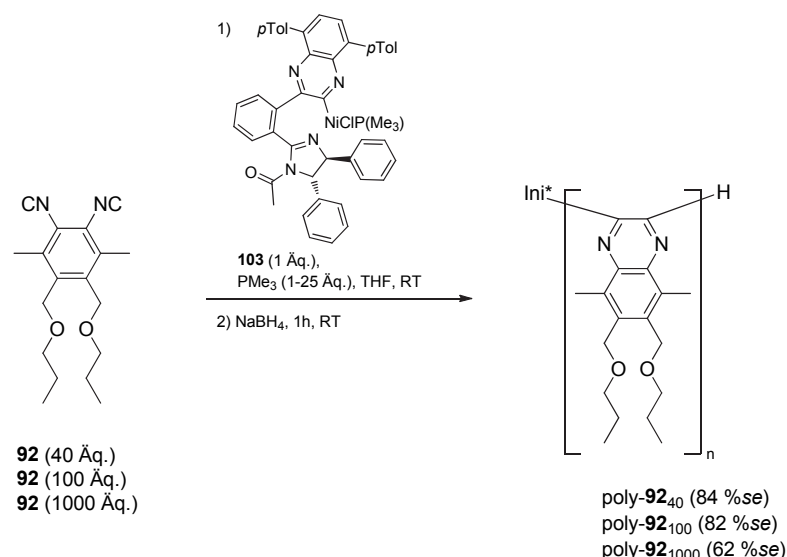
Tabelle 2-1 gibt abschließend einen Überblick über die Gangselektivität der wichtigsten Initiatoren bei der direkten Polymerisation von 40 Äquivalenten Monomer **92**. In Abhängigkeit der historischen Entwicklung sind die verschiedenen Referenzpolymere gelistet, die jeweils als vollständig einhändig helikal (100 %*se*) angenommen wurden. Dadurch wird die Neubewertung jedes Initiators mit jedem neu entwickelten Referenzpolymer deutlich.

Tabelle 2-1: Übersicht der in der Literatur beschriebenen Initiatoren zur Polymerisation des Diisocyanids **92** mit der größten Gangselektivität und ihre Quantifizierung in Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung.

Jahr	Referenzpolymer <sup>[a]</sup>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>100</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>R = Me <b>101</b> R = H <b>91</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>R = Me <b>103</b> R = H <b>104</b></p> </div> </div>		
1998	( <i>P</i> )-penta- <b>95</b> -poly- <b>92</b> <sup>[b]</sup>	>95 % <i>se</i> <sup>[83b]</sup>	--	--
2002	( <i>P</i> )-penta- <b>95</b> -poly- <b>92</b> <sup>[c]</sup>	87 % <i>se</i> <sup>[83c]</sup>	<b>101</b> 98 % <i>se</i> <sup>[83c]</sup> <b>91</b> 99 % <i>se</i> <sup>[83c]</sup>	--
2010	( <i>P</i> )-poly- <b>102</b> -co- <b>92</b>	71 % <i>se</i> <sup>[d]</sup>	<b>101</b> 82 % <i>se</i> <sup>[87]</sup>	<b>103</b> 84 % <i>se</i> <sup>[87]</sup> <b>104</b> 84 % <i>se</i> <sup>[87]</sup>

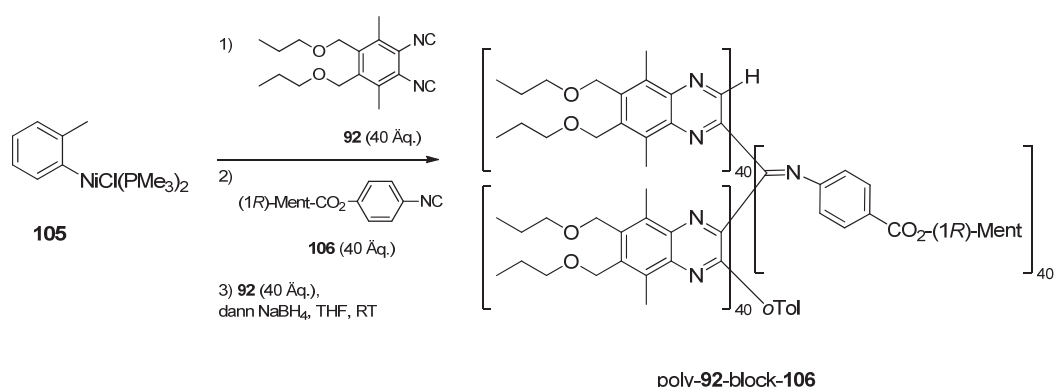
[a] Separat erzeugtes Referenzpolymer aus Diisocyanid **92** als jeweiliger Standard (100 %*se*) nach den eben vorgestellten Methoden; [b] Binaphthyl-basiert; [c] Dihydroimidazol-basiert; [d] abgeleiteter Wert.

Die von Ito et al. vorgestellten Pd-basierten Initiatoren haben alle eine geringe Polymerisationsgeschwindigkeit gemein. So werden 40 Äquivalente des *ortho*-Methyl substituierten 1,2-Diisocyanobenzols **92** in ca. 15 h umgesetzt, während das sterisch anspruchsvollere *ortho*-Aryl substituierte Monomer **95** fünf Tage für eine vollständige Umsetzung benötigt. Eine Weiterentwicklung auf diesem Gebiet stellt der im Jahr 2010 von Suginome et al. vorgestellte Ni-basierte Initiator **103** dar (Schema 2-22).<sup>[89]</sup> Die strukturelle Ähnlichkeit zu dem Pd-basierten Initiator **91** ist offensichtlich und das Polymerisationsprofil hinsichtlich PDI und Gangselektivität absolut vergleichbar. Der Wechsel des Metallatoms bringt aber eine enorme Beschleunigung in der Polymerisationsgeschwindigkeit. 40 Äquivalente des Monomers **92** werden in 15 Minuten (!) umgesetzt. Somit sind auch Polychinoxaline mit deutlich höherem Molekulargewicht in annehmbaren Reaktionszeiten zugänglich. Auffällig ist, dass mit steigendem Molekulargewicht ein Rückgang der Gangselektivität zu verzeichnen ist. Suginome et al. bemerken dies auch und verwenden in späteren Publikationen (siehe unten) ein chirales Monomer, um die Integrität der Helix zu wahren.



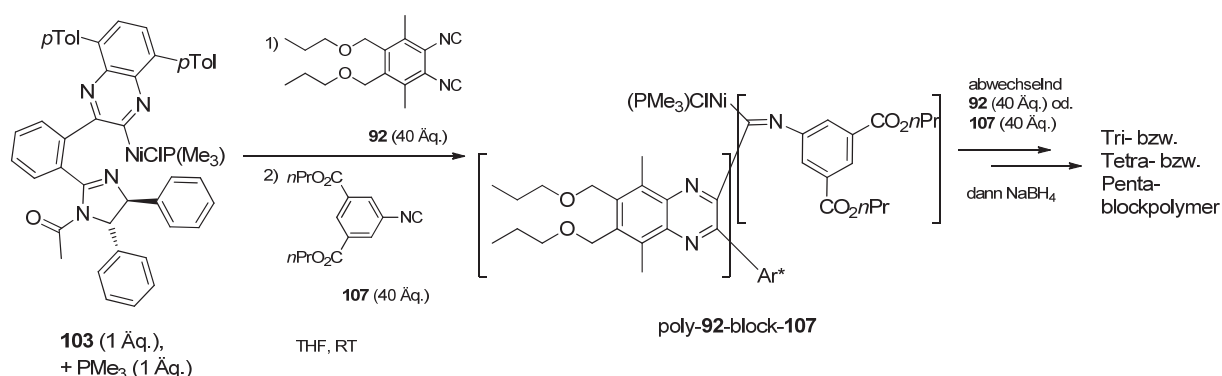
Schema 2-22: Polymerisation des Monomers **92** mit dem Ni-basierten Initiator **103**. Daten gemäß Literatur<sup>[89]</sup>.

Unter Verwendung dieser extrem aktiven, Ni-basierten Initiatoren untersuchten Suginome et al. die Blockcopolymerisation von Mono- und Diisocyaniden (Schema 2-23).<sup>[90]</sup> Hierbei standen vor allem stereochemische Untersuchungen zum Transfer asymmetrischer Information über die einzelnen Polymerblöcke hinweg im Vordergrund. Die Inkorporation eines Blockes aus chiralem Monoisocyanid **106**, welches eine einhändig helikale, rechtsgängige Helix ausbildet, induzierte in den benachbarten Polychinoxalinblöcken eine linksgängige Helix mit einem  $se \approx 40\%$  nach Analyse und Vergleich der UV- und CD-Spektren der Homo- und Blockpolymere.<sup>[90]</sup>



Schema 2-23: Blockcopolymerisation des Diisocyanids **92** mit dem chiralen Monoisocyanid **106** durch den achiralen Initiator **105** (Ment = L-Menthyl).<sup>[90]</sup>

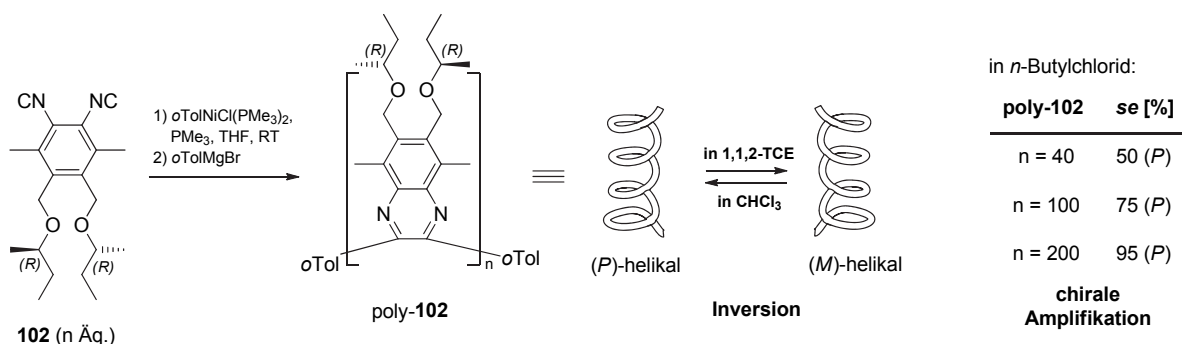
Auch über den anderen Fall, die Induktion einer helikalen Überstruktur durch einen einhändig helikalen Polychinoxalinblock in einem Block aus achiralen Monoisocyaniden, wird berichtet (Schema 2-24).<sup>[90]</sup> Dabei dient der Block aus Diisocyanid **92** als Sensor zur Quantifizierung der gemittelten Gangselektivität über alle Polychinoxalinblöcke nach Fertigstellung eines neuen Blockes. Für den ersten Block aus Monomer **92** mit Initiator **103** wurde eine Gangselektivität  $se \approx 80\%$  berichtet, der sich auch nach Blockpolymerisation mit dem Monoisocyanid **107** nicht veränderte. Nach der Polymerisation zum Triblockpolymer wurde ein Einbruch der Gangselektivität auf ca. 50 % des ursprünglichen Wertes gefunden. Dieser Befund wurde so interpretiert, dass keine Veränderung der Überstruktur im ersten Polychinoxalinblock vorliegt, der zweite Block aber nahezu äquivalent aus einem 1:1-Gemisch aus (*M*)- und (*P*)-helikalem Polychinoxalin besteht. Für das Pentamer wird ein weiterer Rückgang der Gangselektivität für die gesamte Polymerkette auf ca. 30 % des ursprünglichen Wertes gefunden. Dies wird wiederum so interpretiert, dass keinerlei asymmetrische Induktion im Polyisocyanidblock stattfand, welcher an den nächsten Polychinoxalinblock hätte weitergegeben werden können.



Schema 2-24: Blockpolymerisation des Diisocyanids **92** mit dem achiralen Monoisocyanid **107** durch den chiralen Initiator **103**.<sup>[90]</sup>

Im Zusammenhang mit den Ni-basierten Initiatoren wird auch über die Synthese von helikal chiralen Polychinoxalinen gemäß dem *Sergeant & Soldier Prinzip*<sup>[33]</sup> berichtet.<sup>[87]</sup> Hier werden chirale mit achiralen Diisocyaniden zu statistischen Copolymeren umgesetzt (vgl. auch Schema 2-21). Interessanterweise führt ein Wechsel des Lösungsmittels von  $\text{CHCl}_3$  zu 1,1,2-Trichlorethan (1,1,2-TCE) zu einer kompletten Inversion der helikalen Überstruktur von (*P*)- zur (*M*)-Helix bei Polymeren auf Basis des Monomers (*R,R*)-**102**. Diese Inversion ist vollständig reversibel und lässt sich wiederholen.





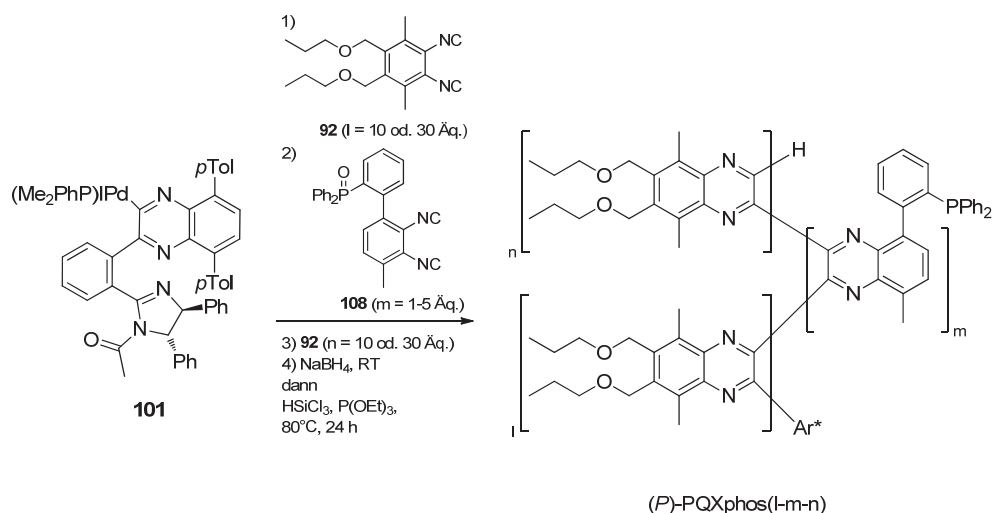
Schema 2-25: Beispiele für den Einfluss des Lösungsmittels (Inversion) und der Kettenlänge (Ausmaß) auf die Gangrichtung von Polychinoxalinen auf der Basis des chiralen Monomers (*R,R*)-**102** (1,1,2-TCE: 1,1,2-Trichlorethan).<sup>[87]</sup>

Durch geeignete Wahl des Lösungsmittelgemisches aus  $\text{CHCl}_3$ /1,1,2-TCE lässt sich sogar ein definiertes Gemisch aus (*P*)- und (*M*)-helikalen Helices einstellen. Für das Diisocyanid (*S,S*)-**102** wird in  $\text{CHCl}_3$  eine (*M*)-helikale Überstruktur gefunden, während bei Verwendung von 1,1,2-TCE eine (*P*)-Helix ausgebildet wird. Die Veränderung von bevorzugten Konformationen der chiralen Seitenketten wird für diese Schaltbarkeit der helikalen Überstruktur in Abhängigkeit des Lösungsmittels verantwortlich gemacht. Suginome et al. berichten außerdem, dass nicht nur das Lösungsmittel sondern auch die Kettenlänge einen Einfluss auf die Population einer helikalen Überstruktur hat. Für ein 40-mer von poly-(*R,R*)-**102** wird in *n*-Butylchlorid ein  $se \approx 50\%$  ((*P*)-Helix) gemessen. Dies ist den Autoren zufolge gleichbedeutend mit einer energetischen Bevorzugung der (*P*)-Helix gegenüber der (*M*)-Helix um  $0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Monomereinheit. Bei steigender Kettenlänge wird für ein 100-mer ein  $se \approx 75\%$  und für ein 200-mer ein  $se \approx 95\%$  gefunden. Dieser Effekt wird auf die lange Persistenzlänge der Polychinoxaline zurückgeführt. Selbst kleine Beiträge einer Monomereinheit akkumulieren sich über die gesamte Polymerkette und führen in diesem Fall zur ausgeprägten Population der (*P*)-helikalen Überstruktur mit steigender Kettenlänge. Im Fall der Verwendung eines chiralen Initiators als Induktor der Helix wurde mit steigender Kettenlänge eine Abnahme der Gangselektivität verzeichnet (vgl. Schema 2-22).

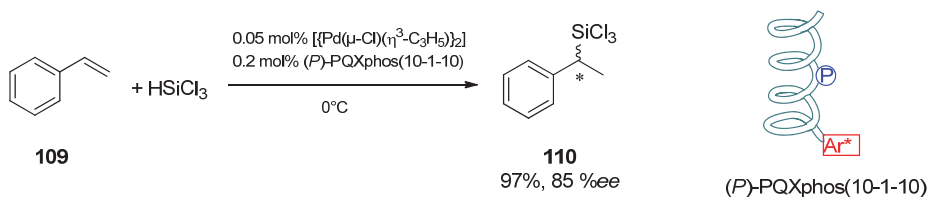
## 2.4.2 Katalytische Applikationen von Phosphor-haltigen Polychinoxalinen

Suginome et al. gelang durch Block- bzw. statistischer Copolymerisation eines Phosphor-haltigen Monomers die Synthese von Polychinoxalinen, die als Liganden in asymmetrischen Reaktionen erfolgreich eingesetzt werden konnten.<sup>[91]</sup> In der ersten

Publikation zu diesem Themengebiet im Jahr 2009 wird über die gezielte Einbettung von ein bis fünf Phosphor-haltigen Monomeren **108** in einen Block von jeweils zehn Monomeren **92** berichtet (Schema 2-26).<sup>[91c]</sup> Vor dem Einsatz als Ligand wurde das Phosphanoxid reduziert, wobei die durch den chiralen Pd-Initiator erzeugte helikale Überstruktur nicht angegriffen wurde. Das Phosphor-haltige Polymer (PQXphos von polyquinoxaline-based phosphines) wurde in der Hydrosilylierung von Styrol **109** untersucht (Schema 2-27).



Schema 2-26: Triblockpolymer (P)-PQXphos(I-m-n) und zugrunde liegende Monomere **92** und **108**. Die Indizes geben die Länge der Blöcke anhand der eingesetzten Äquivalente des Monomers an.<sup>[91c]</sup>

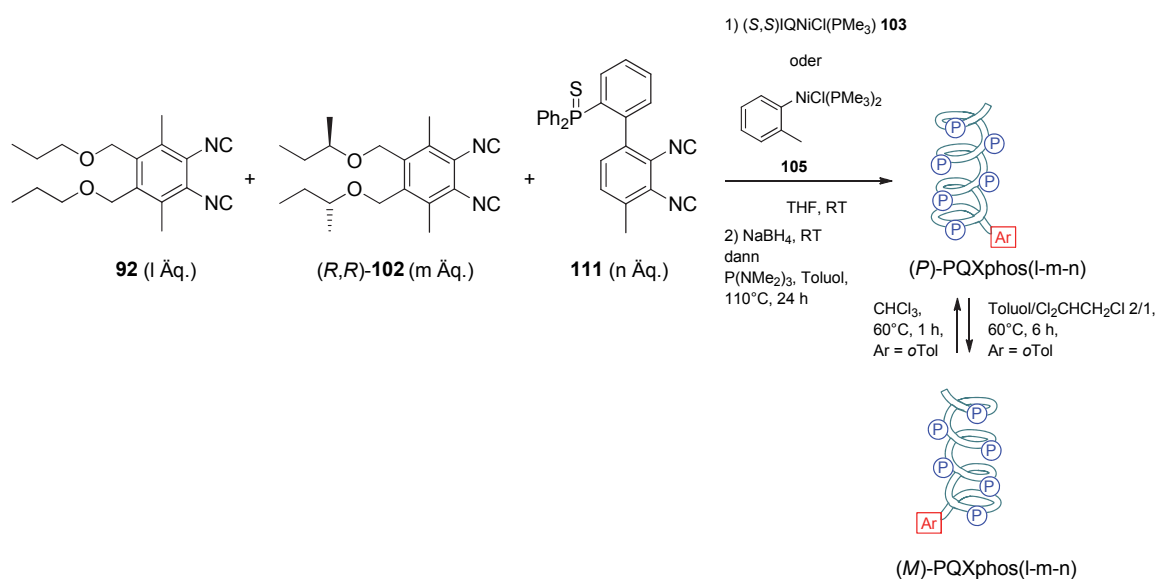


Schema 2-27: Hydrosilylierung von Styrol in Gegenwart eines Phosphor-haltigen, helikal chiralen Polychinoxalins PQXphos(10-1-10) als Ligand nach Literatur.<sup>[91c]</sup>

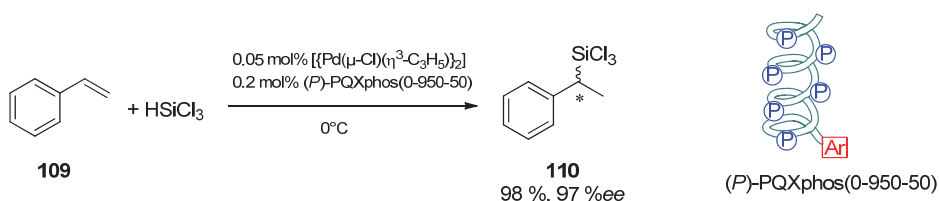
Der helikal chirale, *single-site* Ligand sorgte für eine bemerkenswert gute asymmetrische Induktion. Durch Variation der Position der Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit innerhalb der Polymerkette konnten Sugimoto et al. zeigen, dass die chirale Endgruppe des Initiators keinen direkten Einfluss auf das Katalysergebnis hat. Befindet sich die Phosphor-haltige Wiederholungseinheit am entgegengesetzten Rand der chiralen Endgruppe, so wurde kein hoher Enantiomerenüberschuß erzielt.

Die so erhaltenen Polychinoxaline leiden allerdings unter der langsamen Polymerisationsgeschwindigkeit des verwendeten Pd-Initiators. Für die Polymerisation eines Äquivalents des Phosphor-haltigen Monomers **108** ist eine Reaktionszeit von 15 Stunden angegeben.<sup>[91c]</sup>

Über eine Weiterentwicklung dieser Phosphor-haltigen Polymere unter Verwendung des hochaktiven Nickel-Initiators (siehe oben) wird im Jahr 2010 berichtet.<sup>[91b]</sup> Zur Synthese hochmolekularer Polychinoxaline verwendeten Sugimoto et al. nun statistische Copolymere aus achiralen und chiralen Spacer-Monomeren **92** und **102** und dem Phosphor-haltigem Monomer **111** (Schema 2-28). Dieser Ansatz sieht die Verteilung von Aufgaben auf verschiedene Monomersorten vor: Löslichkeit (Monomer **92**), chiraler Induktor für die helikale Überstruktur (Monomer **102**) und Träger des Donoratoms (Monomer **111**). Mit dieser Strategie sind chirale, *multiple-site* Liganden auf Basis von Polychinoxalinen zugänglich, die allerdings das Donoratom in großer Verdünnung entlang der Polymerkette aufweisen. Durch Variation der eingesetzten Verhältnisse dieser Monomere konnten eine Reihe von verschiedenen Polychinoxalinen (ca. 1000mer) synthetisiert und in der Hydrosilylierungsreaktion untersucht werden (Schema 2-29).



Schema 2-28: Synthese der schematisch dargestellten, hochmolekularen, Phosphor-haltigen Polychinoxaline aus den entsprechenden Monomeren und Initiatoren; Indizes l,m,n repräsentieren den Anteil im Polymer PQXphos(l-m-n). Schaltbarkeit durch Wahl des Lösungsmittels ebenfalls schematisch angedeutet.<sup>[91b]</sup>

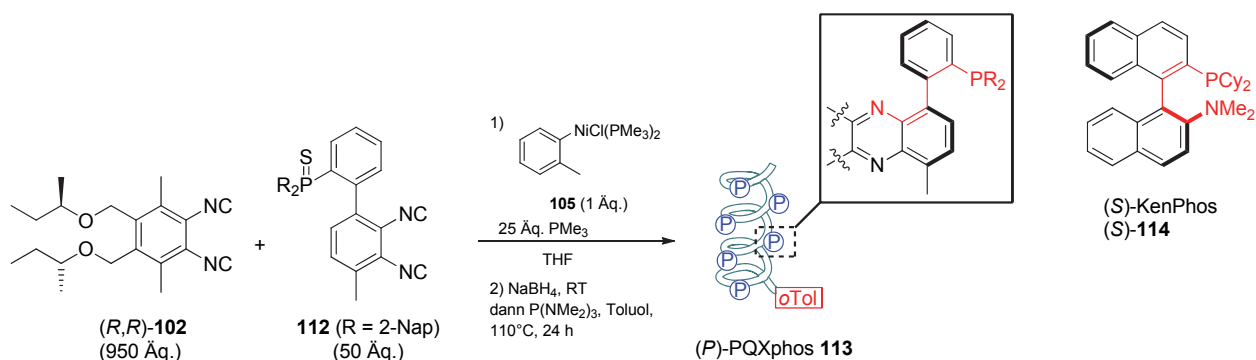


Schema 2-29: Hydrosilylierung von Styrol **109** in Gegenwart eines Phosphor-haltigen, helikal chiralen Polychinoxalins PQXphos(0-950-50) als Ligand nach Literatur.<sup>[91b]</sup>

Je größer der Anteil des chiralen Spacer-Monomers **102** gegenüber dem achiralen **92** am Polymer war, desto höher war auch die beobachtete Enantioselektivität im Produkt. Insgesamt konnten höhere Enantioselektivitäten erzielt werden als mit den zuvor beschriebenen *single-site* Oligomeren. Suginome et al. konnten nachweisen, dass das chirale Spacer-Monomer **102** hierfür verantwortlich ist. Dieses beeinflusst nicht die lokale Mikroumgebung an den Reaktionszentren, sondern tritt als hervorragender Induktor für die Ausbildung einer einhändig helikalen Überstruktur auf.

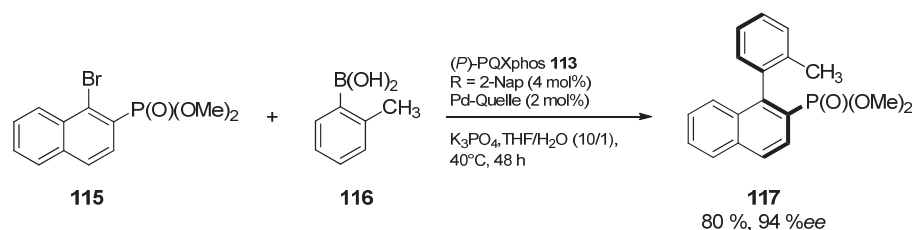
Wie schon im Schema 2-28 angedeutet lässt sich durch Verwendung von 1,1,2-TCE als Lösungsmittel die helikale Überstruktur komplett invertieren und bei Verwendung dieses Liganden das andere Enantiomer der Hydrosilylierungsreaktion mit einem Enantiomerenüberschuss  $ee = 93\%$  erzeugen. Dies ist insbesondere bemerkenswert, da nicht explizit das andere Enantiomer des Liganden unter Verwendung des chiralen Spacer-Monomers mit anderer Absolutkonfiguration synthetisiert werden muss. Außerdem beschreiben Suginome et al. die achtmalige Wiederverwendung des erzeugten Pd-PQXphos-Komplexes ohne Verlust an Ausbeute und Enantioselektivität.

Im Jahr 2011 berichten Suginome et al. schließlich noch über asymmetrische Suzuki-Miyaura Reaktionen zum Aufbau axial chiraler Biaryle unter Verwendung der oben erwähnten Phosphor-haltigen Polychinoxaline als Liganden.<sup>[91a]</sup> Die Synthese dieser Liganden ist in Schema 2-30 wiedergegeben. Im Unterschied zu dem oben vorgestellten Liganden wurde hier die helikale Überstruktur ausschließlich durch Verwendung des chiralen Spacer-Monomers (*R,R*)-**102** generiert und der Rest R in der Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit für ein Screening variiert. Daneben ist der Ligand (*S*)-KenPhos (*S*)-**114** als strukturelles Analogon einer Wiederholungseinheit abgebildet, dessen Eignung für die oben angesprochene Suzuki-Miyaura Reaktion<sup>[92]</sup> schon dokumentiert war.



Schema 2-30: Synthese des schematisch abgebildeten Liganden  $(P)\text{-PQXphos 113}$  (2-Nap: 2-Naphthyl) als polymeres Analogon zu  $(S)\text{-KenPhos (S)-114}$ .<sup>[91a]</sup>

In Schema 2-31 ist das beste Ergebnis des Screenings der angesprochenen Suzuki-Miyaura Reaktion gezeigt. Die Verwendung des helikal chiralen Liganden mit R = 2-Nap führte zu vergleichbaren bzw. sogar höheren Enantioselektivitäten als Buchwald et al. für die gleiche Reaktion mit dem niedermolekularen Liganden KenPhos  $(S)\text{-114}$  (86 %*ee*)<sup>[92]</sup> berichteten. Durch Annealing und Durchführung der Reaktion in 1,1,2-TCE ließ sich die helikale Überstruktur invertieren und das andere Enantiomer des axial chiralen Produktes mit einem *ee* = 90 % isolieren.



Schema 2-31: Asymmetrischen Suzuki-Miyaura Reaktion unter Verwendung eines Phosphorhaltigen, helikal chiralen Polychinoxalins als Ligand.<sup>[91a]</sup>

In der genannten Publikation<sup>[91a]</sup> wird die Art und Weise des Transfers der asymmetrischen Induktion genauer erläutert. Die helikale Überstruktur wird durch das asymmetrische Zentrum in der Seitenkette des chiralen Spacer-Monomers **102** dirigiert ((*R,R*)-Konfiguration führt zur Ausbildung einer (*P*)-Helix). Unter dem Einfluss dieses stereogenen Elementes wird eine Vorzugskonformation in der Biaryleinheit der Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit induziert. Um diese Hypothese zu untermauern führten Suginome et al. semi-empirische AM1 Rechnungen an den in Abbildung 2-9 gezeigten Modellkonformeren durch.<sup>[91a]</sup> Beide Konformere besitzen ein fixes (*P*)-helikales Rückgrat und unterscheiden sich nur in der axialen Chiralität der Phosphor-haltigen Einheit. Die berechnete Differenz der

Bildungsenthalpien beträgt  $6.95 \text{ kJ mol}^{-1}$  zugunsten des Konformers **A**. Die Autoren leiten daraus ab, dass mehr als 90 % der Moleküle das Konformere **A** in der Seitenkette aufweisen.

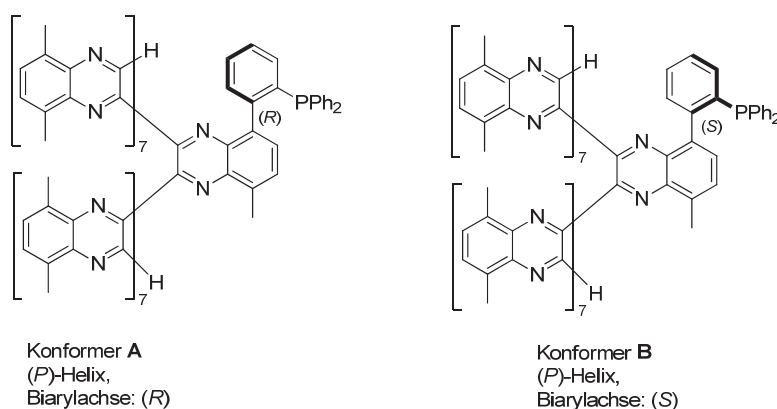


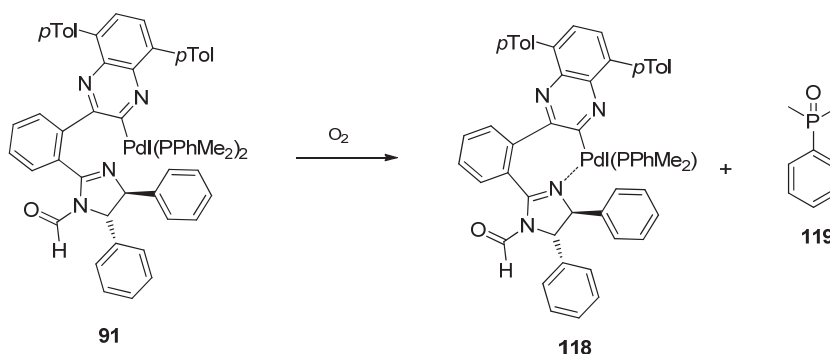
Abbildung 2-9: Zwei mögliche Konformere **A** und **B** der Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit unter dem Einfluß eines fixen (*P*)-helikalen Polychinoxalinrückgrates.<sup>[91a]</sup>

Dieses Ergebnis bestätigt die Arbeitshypothese, die im Arbeitskreis Prof. Reggelin auch schon seit mehreren Jahren verfolgt wird (vgl. Abbildung 2-2 und darauffolgenden Text, sowie Literatur<sup>[59, 66-67, 93]</sup>).

### 2.4.3 Entwicklungen im Arbeitskreis Prof. Reggelin

Erste Erfahrungen mit der Synthese der oben beschriebenen Pd-basierten Initiatoren nach Ito et al. wurden in einer weiteren Dissertationsarbeit<sup>[58a]</sup> im Arbeitskreis Prof. Reggelin gesammelt. In der Literatur wird von Ito et al. in einer Fußnote<sup>[83c]</sup> zunächst darauf hingewiesen, dass die Initiator-Komplexe „als Bisphosphan und/oder Monophosphan-Komplexe nach Aufreinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie“ erhalten wurden. Charakterisiert wurde jeweils nur die Hauptkomponente ohne Angabe eines Verhältnisses. Des Weiteren ist dort vermerkt, dass bei Verwendung der Bisphosphan-Komplexe eine etwas höhere Gangselektivität erzielt wurde. In der angesprochenen Dissertation wurde für den Bisphosphan-Komplex **91** in Lösung ein dynamisches Verhalten mittels NMR-Spektroskopie beobachtet, was auf den raschen Austausch eines Dimethylphenylphosphan-Liganden zurückgeführt werden konnte. Wird dieser durch im Lösungsmittel verbliebenen Restsauerstoff oxidiert, so resultiert der Monophosphan-Komplex **118** (Schema 2-32). Dessen siebengliedriger Palladacyclus konnte durch ausgedehnte 2D-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Der von Ito et al. gefundene

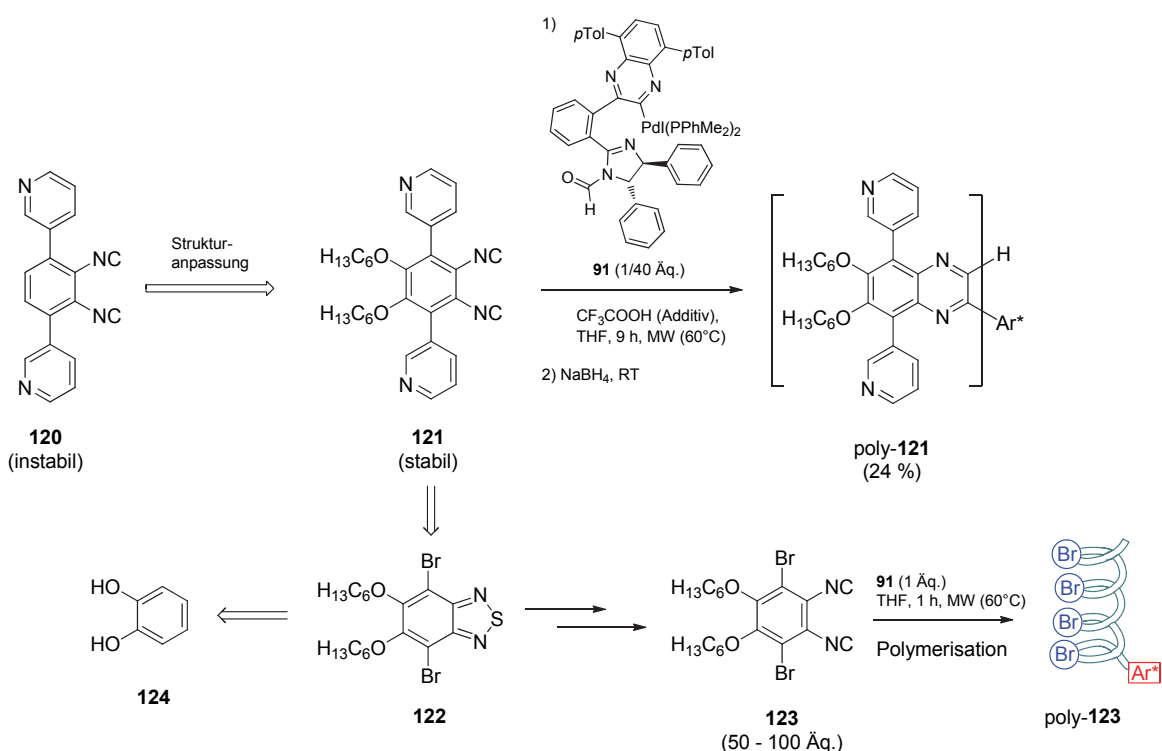
Unterschied bei Polymerisation mit und ohne Phosphanzusatz konnte aber nicht explizit nachvollzogen werden. Im Licht der weiteren Publikationen von Suginome et al. ab dem Jahr 2009 scheint der Phosphan-Zusatz eher empirisch auf das zu synthetisierende Polymer abgestimmt zu sein. So wurden bei den 20-meren mit einer Phosphor-haltigen Wiederholungseinheit gezielt 0.5 Äquivalente Dimethylphenylphosphan **308**<sup>[91c]</sup> und bei Verwendung des Ni-Initiators **103** ein Äquivalent für niedermolekulare und 25 Äquivalente Trimethylphosphan zur Darstellung von hochmolekularen (1000-mer) Polymeren<sup>[89]</sup> zugesetzt.



Schema 2-32: Übergang des Diphosphan- **91** zum Monophosphan-Komplex **118** unter Oxidation eines Phosphanliganden.<sup>[58a]</sup>

Die oben angesprochene Dissertation war mit der Synthese von Pyridin-haltigen Polychinoxalinen befasst. Entsprechende Monomere, wie z. B. Diisocyanid **120** (Schema 2-33), erwiesen sich jedoch als zu instabil auf der Zeitskala der Polymerisation.<sup>[58a]</sup> Weitere Akzeptor-substituierte Monomere (4-Chlorpyridinderivate, halogenierte Monomere) erwiesen sich ebenfalls als instabil. Erst durch elektronische Modifikation durch Anbringen von Hexyloxygruppen als elektronischer Ausgleich konnten einigermaßen stabile Monomere wie das Pyridinderivat **121** und die halogenierte Verbindung **123** erhalten werden. Zusätzlich sorgt dieser geschickt eingebrachte Alkoxyrest für eine verbesserte Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln. Schlüsselverbindung für die Synthese beider Monomere ist das Benzothiadiazol **122** welches im großen Maßstab aus Catechol **124** zugänglich ist. Während dieser Arbeit wurde parallel nach einem schnelleren Polymerisationsprotokoll geforscht, da die untersuchten Monomere nicht langzeitstabil auf der Zeitskala der Polymerisation mit dem Pd-Initiator **91** waren. Der Ni-basierte Initiator **103** war zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Literatur beschrieben. Unter Verwendung von Mikrowelleneinstrahlung konnte eine drastische Polymerisations-beschleunigung beobachtet werden. So wurde die

Polymerisationszeit für das Bis(*p*-tolyl)-substituierte Monomer **95** von fünf Tagen auf drei Stunden bei vollständigem Umsatz verringert. Die elektronisch ausgeglichenen Monomere **121** und **123** konnten mit diesem Protokoll erfolgreich polymerisiert werden (Schema 2-33).<sup>[93]</sup> Durch CD-Spektroskopie konnte für beide Monomere eine gangselektive Polymerisation belegt werden, auch wenn eine Quantifizierung aufgrund des Mangels an einem Standard nicht möglich war. Bei der Polymerisation des Pyridin-substituierten Monomers **121** konnte zudem festgestellt werden, dass ein Zusatz von Trifluoressigsäure zu deutlich intensiveren Banden im CD-Spektrum des isolierten Polymers poly-**121** führte. Wahrscheinlich tritt der Pyridinrest zusätzlich als Ligand am Pd-Zentrum auf und mindert so die Gangselektivität.



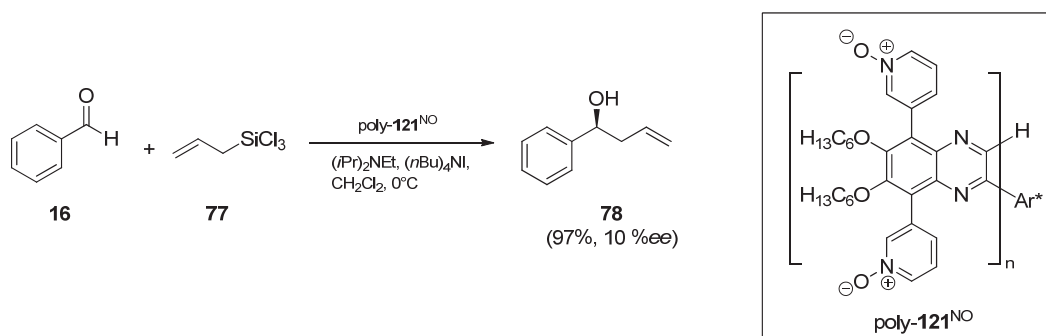
Schema 2-33: Donor-Akzeptor-substituierte Monomere **121** und **123** und der gemeinsame Vorläufer Benzothiadiazol **122**, sowie die entsprechenden Polymerisationen.<sup>[58a, 93]</sup>

Durch Verwendung des bromierten Monomers **123** resultiert das schematisch dargestellte, polybromierte Polychinoxalin poly-**123**. Dieses ist dahingehend interessant, als das der Bromidrest in jeder Wiederholungseinheit eine nachträgliche Funktionalisierung des Polymers durch Kreuzkupplungschemie<sup>[94]</sup> erlauben sollte. Erste Untersuchungen hierzu waren allerdings nicht erfolgreich.

Das erhaltene Pyridin-substituierte Polychinoxalin poly-**121** konnte erfolgreich mit *m*CPBA in das korrespondierende *N*-Oxid überführt werden, ohne ein Verschwinden der Banden im CD-Spektrum zu beobachten. Dieses polymere *N*-Oxid poly-**121**<sup>NO</sup> konnte erfolgreich als

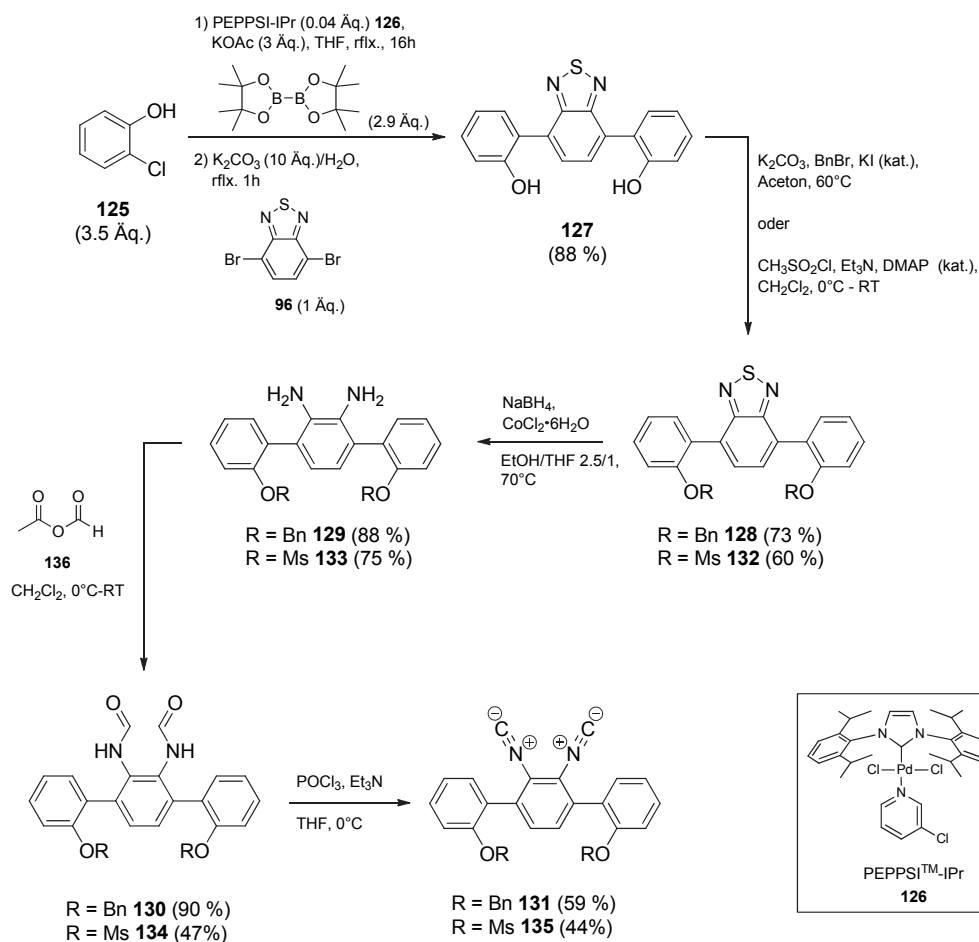


Organokatalysator in der Allylübertragung auf Benzaldehyd eingesetzt werden (Schema 2-34). Die beobachtete asymmetrische Induktion mit einem  $ee = 10\%$  ist zwar gering, bestätigt aber das prinzipielle Vorgehen. Als Ursache für den geringen Enantiomerenüberschuss wurde die durch den Pyridinrest gestörte asymmetrische Polymerisation und resultierende bzw. mangelnde Kontrolle der Biarylachse durch das helikale Rückgrat diskutiert.



Schema 2-34: Allylübertragung von Allyltrimethylsilan **77** auf Benzaldehyd **16** katalysiert durch das polymere *N*-Oxid poly-**121**<sup>NO</sup>.<sup>[58a]</sup>

Im Rahmen einer Diplomarbeit konnte ein synthetischer Weg zu den literaturunbekannten, bisphenolisch substituierten Monomeren **131** und **135** erarbeitet werden (Schema 2-35).<sup>[95]</sup> Die Synthese des Benzothiadiazols **127** als Schlüsselintermediat gelang in eleganter Weise in einer Eintopfreaktion durch Miyaura-Masuda-Borylierung<sup>[96]</sup> von 2-Chlorphenol **125** gefolgt von der Suzuki-Reaktion mit Arylbromid **96**. Im weiteren Syntheseverlauf wurde die reduktive Öffnung der Benzothiadiazole mit dem System NaBH<sub>4</sub>/CoCl<sub>2</sub><sup>[97]</sup> vorgenommen, da mit dem von Ito et al. verwendeten Reagenz Lithiumaluminiumhydrid<sup>[84a]</sup> Teilentschützung beobachtet wurde. Zur vollständigen Synthese der Diisocyanide **131** und **135** konnte dann aber das von Ito et al. beschriebene Protokoll<sup>[83b]</sup> benutzt werden. Beide Diisocyanide zeichneten sich durch eine extrem gute Stabilität im Festkörper als auch in Lösung aus. Durch simple Umkristallisation konnten sogar Einkristalle geeignet für die Anfertigung einer Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Diese Erkenntnisse halfen bei dem Design der oben vorgestellten Pyridin-substituierten Diisocyanide hinsichtlich des elektronischen Ausgleichs zu Erhöhung der Stabilität. Mittels ESI-MS-Spektrometrie konnte die beginnende Oligomerisation des Diisocyanids **131** verfolgt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass diese sehr viel langsamer fortschreitet als alle anderen Polymerisationen von Diisocyaniden, die bis zum Jahr 2007 in der Literatur erwähnt worden waren.



Schema 2-35: Synthese der bisphenolisch substituierten Diisocyanide **131** und **135** mittels one-pot Suzuki-Reaktion im Auftaktschritt; rechts unten: Strukturformel des Pd-Precursors PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126**.<sup>[95]</sup>

## 2.5 Zielsetzung

Aus den bisherigen Erkenntnissen des Einsatzes helikal chiraler Polymere, insbesondere von Polyisocyanaten und Polytriarylmethylmethacrylaten im Arbeitskreis Reggelin (vgl. Kapitel 2.3), wurde das Ausmaß des Chiralitätstransfers und die Anzahl diastereomorpher Konformationen in der Mikroumgebung des katalytisch aktiven Zentrums als entscheidende Größen für eine hohe Stereoselektivität einer asymmetrischen Katalysereaktion identifiziert. Als Schlussfolgerung wurde das Design helikal chiraler *multiple-site* Katalysatoren angepasst. Dem Beispiel von Reetz et al. folgend, soll ein flexibles stereogenes Element, genauer eine Biarylachse, unter der Kontrolle eines statischen stereogenen Elementes, hier die helikale Überstruktur des Polymers, gestellt werden.

Die im vorherigen Kapitel 2.4 ausführlich vorgestellte Klasse der Poly(chinoxalin-2,3-diyl)e erfüllt die hierzu erforderlichen konstitutionellen Rahmenbedingungen. In Abbildung 2-10 wird durch Blick entlang des helikalen Rückgrates eines Pentamers **98** von Ito et al. die axiale Ausrichtung der hier unfunktionalisierten Biarylachsen direkt ersichtlich (vgl. auch Abbildung 2-7, Seite 36). Diese kolineare Ausrichtung sollte einen effektiven Chiralitätstransfer erwarten lassen, der eine hohe Differenzierung der beiden enantiomorphen Konformationen einer Biarylachse erlaubt (Realisierung Situation (5), Kapitel 2.3, Abbildung 2-2, Seite 24).

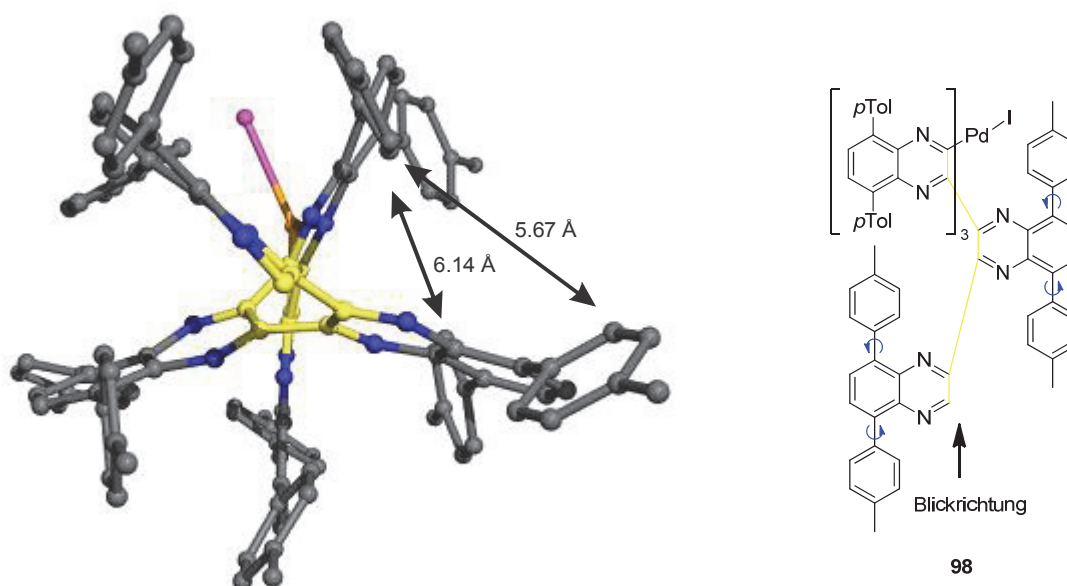


Abbildung 2-10: Blick entlang des helikalen Rückgrates (gelbe Atome) eines (Pentachinoxalin)palladium(II)-Komplexes **98**. Die chirale Initiatoreinheit sowie der PPhMe<sub>2</sub>-Ligand am Pd-Terminus wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet.<sup>[83b]</sup>

Der Abstand einer *ortho*-Position eines *p*Tolyl-Restes des vierten Chinoxalins zu den *ortho*-Positionen des zweiten Chinoxalins beträgt über den Raum hinweg 5.67 Å bzw. 6.14 Å. Es können sogar Distanzen bis 4.2 Å gefunden werden. Schwache Wasserstoffbrücken werden einer Bindungslänge von 2.2 – 3.2 Å mit Bindungswinkeln zwischen 90 – 150° zugeordnet.<sup>[98]</sup> Als katalytisch aktive Funktionen wurden unter anderem Hydroxygruppen auch deshalb ausgewählt, weil sie aufgrund ihrer Reichweite auch kooperative Wechselwirkungen über die Helixwindungen hinweg ermöglichen sollten.

Die Einsatzmöglichkeiten eines derartig phenolisch substituierten Polychinoxalins als Ligand<sup>[99]</sup> bzw. als Brønsted-Säure<sup>[14b, 14c, 100]</sup> in organokatalytischen Reaktionen sind breit

gestreut. Yamamoto et al. beschreiben den Einsatz von Al-BINOL-Komplexen in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion zwischen Acrylaten und Cyclopentadien.<sup>[101]</sup> Über Titan-Komplexe von substituierten 2,2'-Biaryldiolen mit verschiedenen Bisswinkeln in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion berichten Harada et al. Brønsted-Säuren auf Basis von axial chiralen Biphenolen finden Anwendung in der Enamin-Mannich Reaktion<sup>[102]</sup>, Morita-Baylis-Hillman Reaktion<sup>[21]</sup> oder Allylübertragung<sup>[103]</sup>.

In Abbildung 2-11 ist die angestrebte Struktur eines phenolisch substituierten Polychinoxalins poly-**137** abgebildet. Die zugrunde liegenden Diisocyanidmonomere **137a** und **137b** sind ebenfalls abgebildet. Eine Schätzung der Phenolfunktion scheint aufgrund der verwendeten Reagenzien während des Syntheseweges zur Darstellung von Diisocyaniden und nicht zuletzt aufgrund der berichteten Inkompatibilität von Isocyaniden und freien Phenolen<sup>[104]</sup> notwendig. Auf eine genaue Ausführung der Schutzgruppe wird an dieser Stelle verzichtet, da zu Beginn der Arbeiten keine Angaben über das Polymerisationsverhalten von elektronenreichen Diisocyanidmonomeren vorlagen. Über die tatsächliche Gestaltung der Schutzgruppe wurde die Chance erkannt, eine elektronische Manipulation der Monomere vorzunehmen und so ggf. das Polymerisationsverhalten positiv zu beeinflussen. Die unerwartete Stabilität von Diisocyaniden mit elektronenreichen Substituenten war schon während der im vorherigen Kapitel angesprochenen Diplomarbeit<sup>[95]</sup> entdeckt worden.

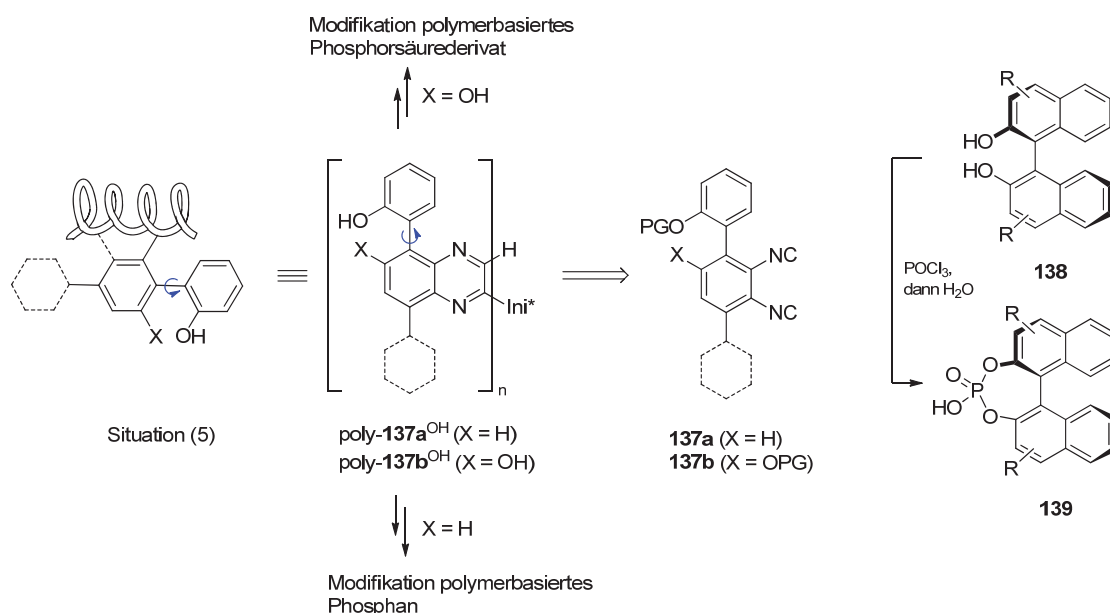


Abbildung 2-11: 5,8-bifunktionalisierte Polychinoxaline mit phenolischen Seitenketten und ggf. Funktionalisierung des Chinoxalingerüsts, sowie niedermolekulare Leitstrukturen aus substituierten BINOLen **138** oder Phosphorsäurederivaten **139**.

---

Um der Konstitution privilegierter Systeme wie BINOL-Derivaten **138** gerecht zu werden, ist eine Funktionalisierung des Chinoxalinkerns notwendig. Die synthetische Realisierung erschien zunächst schwieriger als Phenolgruppen durch Kreuzkupplungsreaktionen einzuführen, sodass diese Option zunächst zurückgestellt wurde.

Zusätzlich lässt sich die Phenolfunktion nicht nur als Ligand bzw. Organokatalysator nutzen, sondern bietet auch die Möglichkeit zur weiteren Modifikation. Hier sind z. B. die Kreuzkupplung von Tosylaten mit Phosphanderivaten<sup>[105]</sup> zur Generierung von polymerbasierten Phosphanen oder der Zugang zu Phosphorsäurederivaten<sup>[106]</sup>, Phosphiten<sup>[107]</sup> oder Phosphoramiditen<sup>[108]</sup> aus einer bisphenolischen Struktur heraus zu nennen. Letztlich könnte ein gemeinsames, phenolisch substituiertes Precursorpolymer den Zugang zu einer Vielzahl an neuen, polymeren Liganden bzw. Organokatalysatoren auf Basis helikal chiraler Polychinoxaline darstellen.

---

## 3 Ergebnisse

---

### 3.1 Arbeiten zum Ito-Referenzsystem

Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente war die Reproduktion der Literatur im Hinblick auf die Durchführung einer gangselektiven Polymerisation von Diisocyaniden. Die synthetisierten Polychinoxaline sollten dazu genutzt werden, die CD-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode der optischen Eigenschaften der Polymere im Arbeitskreis zu etablieren. Die Güte der selbst dargestellten Initiatoren, sowie die Anwendbarkeit der Skala von Ito bzw. Suginome et al. zur Quantifizierung der Gangselektivität (Kapitel 2.4.1, Seite 33) waren zu überprüfen.

Als Monomere wurden die Diisocyanide **92** und **95** gewählt, da sie von Ito und Suginome et al. während der Entwicklungsphase der gangselektiven Polymerisation intensiv studiert worden waren. Als Initiatoren wurden die 2002 beschriebenen Pd-Komplexe<sup>[83c]</sup> (*S,S*)-**91** und (*S,S*)-**101** sowie der 2010 beschriebene Ni-Komplex<sup>[89]</sup> (*S,S*)-**103** ausgewählt. (Abbildung 3-1, vgl. auch Tabelle 2-1, Seite 40).

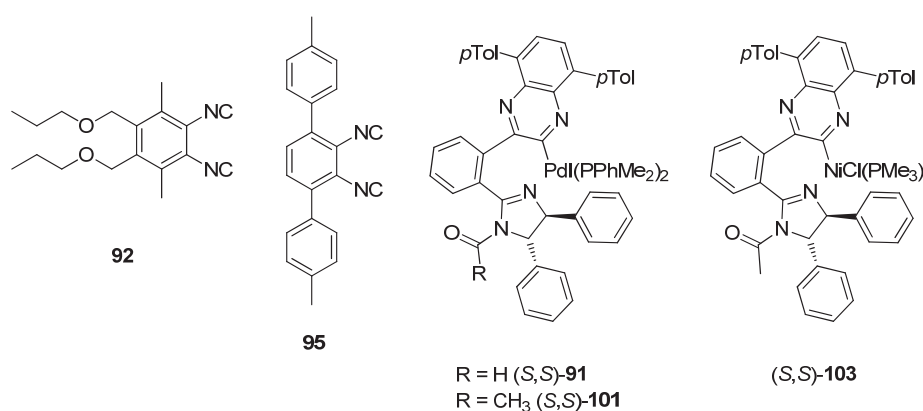
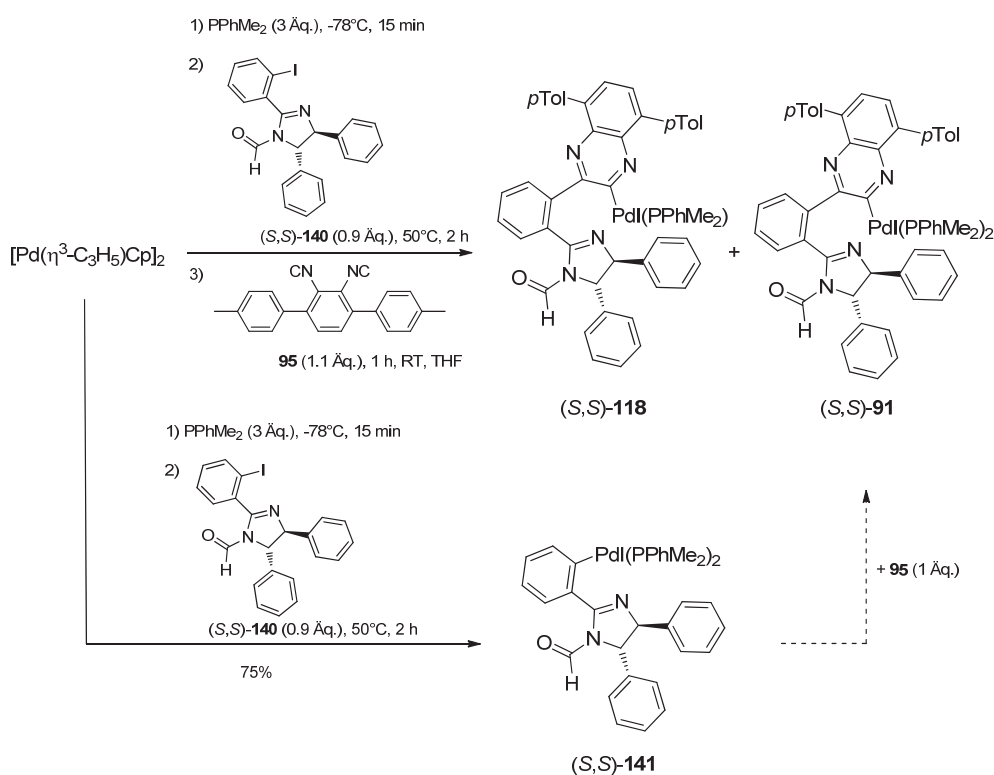


Abbildung 3-1: Zur Reproduktion und Etablierung der CD-Spektroskopie im Arbeitskreis verwendete literaturbekannte Monomere und Initiatoren.<sup>[83b, 83c, 89]</sup>

### 3.1.1 Pd-basierte Initiatoren

Zunächst wurde die Darstellung des Pd-Initiators **91** gemäß der Literatur<sup>[83c]</sup> durchgeführt (Schema 3-1). Bei der Aufreinigung durch Flashsäulenchromatographie wurden allerdings neben dem bekannten Gemisch aus Mono- (*S,S*)-**118** und Diphosphankomplex (*S,S*)-**91**<sup>[109]</sup> geringe Menge eines dritten Pd-Komplexes isoliert. Ein Charakteristikum dieses Komplexes war das Fehlen der Signale der *p*-Tolylgruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Durchführung der Synthesesequenz ohne Zugabe des Diisocyanids **95** führte zur Isolierung eben dieses Pd-Komplexes (*S,S*)-**141** in 75% Ausbeute.



Schema 3-1: Synthese des Formyl-geschützten Initiators mit Chinoxalineinheit als Gemisch **118/91** und explizite Darstellung des Komplexes **141** ohne diese Einheit.

Im Gegensatz zu dem dokumentierten<sup>[58a, 109]</sup> dynamischen Verhalten der Komplexe **118** und **91** erweist sich der Komplex **141** als stabil. So sind im <sup>1</sup>H-NMR nur scharfe Signale zu beobachten, und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bleibt das AB-Spin-System der diastereotopen Phosphoratome bei  $\delta = -9.9$  ppm ( $^2J_{P,P} = 459$  Hz) über Tage in Lösung unverändert. Das Stickstoffatom im Imidazolring kann hier aufgrund der Geometrie des Komplexes nicht als Konkurrenzligand am Pd-Zentrum auftreten und einen Phosphanliganden verdrängen, der in

nicht entgasten Lösungsmitteln irreversibel oxidiert würde. Mit diesem Pd-Komplex **141** ist potentiell ein Precursor gegeben, aus welchem sich *in situ* der Diphosphan-Komplex **91** definiert erzeugen lassen könnte (gestrichelter Reaktionspfeil in Schema 3-1). Dessen präorganisierte helikale Struktur ist ganz entscheidend für eine hohe asymmetrische Induktion bei der gangselektiven Polymerisation.<sup>[83a, 83b]</sup> Bei den bisherigen Synthesen des Pd-Initiators im AK Reggeli wurde dieser allerdings stets als Gemisch **118/91** nach Flashsäulenchromatographie isoliert. Eine andere Aufreinigungsmethode steht nicht zur Auswahl, denn in der Literatur ist die Isolierung des Pd-Initiators **118** bzw. **91** lediglich durch präparative Dünnschichtchromatographie beschrieben.

Alle synthetisierten Arylmetallkomplexe wurden als Initiatoren in der Polymerisation der beiden oben genannten Diisocyanide **95** und **92** unter verschiedenen Bedingungen eingesetzt (Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2). Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere wurde mittels GPC, sowie CD- und UV-Spektroskopie vorgenommen. In den CD-Spektren wurde die molare Elliptizität  $[\theta]$ , bezogen auf eine Wiederholungseinheit (Gleichung (1)), als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  dargestellt.

$$[\theta] = \frac{\theta}{10 \cdot c \cdot d} = \frac{\theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d} \quad (1)$$

$[\theta]$ ...molare Elliptizität [ $\text{deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ ]

$m$ ...Einwaage der Probe [mg]

$\theta$ ...Elliptizität [mdeg]

$d$ ...Schichtdicke der Küvette [cm]

$M$ ...molare Masse (einer Wiederholungseinheit) [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$c$ ...Konzentration [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$V$ ...Volumen des Lösungsmittels [mL]

Gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (2) wird das UV-Spektrum durch den molaren Extinktionskoeffizienten  $A$  wiedergegeben.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d = \varepsilon \cdot \frac{n}{V} \cdot d = \varepsilon \cdot \frac{m}{M \cdot V} \cdot d \quad (2)$$

$A$ ...Absorption [dimensionslos]

$d$ ...Schichtdicke der Küvette [cm]

$\varepsilon$ ...molarer Absorptionskoeffizient [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]

$n$ ...Stoffmenge [mol]

$c$ ...Stoffmengenkonzentration [ $\text{mol L}^{-1}$ ]



Die molare Elliptizität  $[\theta]$  und der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  sind empfindlich von der Konzentration des untersuchten Polymers abhängig. Insbesondere die Einwaage des lockeren und elektrostatisch aufgeladenen Polymers stellt eine große Fehlerquelle beim Vergleich von CD-Spektren unterschiedlicher Polymerchargen dar. Zur exakteren Quantifizierung nach Sugimoto et al.<sup>[87, 90]</sup> wurde der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}^{[110]}$  gemäß Gleichung (3) benutzt. Dieser beschreibt das Verhältnis der Differenz der Extinktionskoeffizienten  $\Delta\varepsilon$  für den Durchgang polarisierten Lichtes (CD) zum Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  für den Durchgang nicht polarisierten Lichtes (UV) durch eine Probe.<sup>[111]</sup> Der Vorteil beim Vergleich dieses Wertes von Polymeren des gleichen Monomers liegt klar auf der Hand: Die Abhängigkeit von der Einwaage verschwindet.

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{[\theta]}{3298} \cdot \frac{c \cdot d}{A} = \frac{\theta}{32.98 \cdot c \cdot d} \frac{c \cdot d}{A} = \frac{\theta}{32.98 \cdot A} \quad (3)^a$$

$g_{\text{abs}}$ ...anisotroper Faktor [dimensionslos]

$c$ ...Stoffmengenkonzentration [mol L<sup>-1</sup>]

$A$ ...Absorption [dimensionslos]

$d$ ...Schichtdicke der Küvette [cm]

$\varepsilon$ ...molarer Absorptionskoeffizient [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]

$n$ ...Stoffmenge [mol]

Damit in Gleichung (3) direkt die gemessenen Daten der CD- bzw. UV-Spektroskopie eingesetzt werden konnten, wurden die folgenden Beziehungen bzw. Definitionen verwendet:<sup>[112]</sup>

$$\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda} = \Delta\varepsilon = \frac{[\theta]}{3298} \quad \text{und} \quad [\theta] = \frac{100 \cdot \theta}{c \cdot d}$$

Zu Beginn der Arbeiten wurde die Polymerisation des Diisocyanids **92** mit Pd-basierten Initiatoren studiert (Tabelle 3-1). Der Einfachheit halber ist in den Tabellen der Diphosphankomplex **91** als Initiator ausgewiesen, wenn das isolierte Gemisch aus Komplex **118** und **91** eingesetzt und vor der Polymerisationsreaktion mit einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** versetzt wurde. Wenn das Monomer als Festkörper vorlag wurde es direkt zu dieser vorbereiteten Initiatorlösung gegeben. War das Monomer ein Öl, so wurde es in wenig Lösungsmittel angelöst und dann der Initiatorlösung zugefügt, so dass zu

<sup>a</sup> Der Faktor 32.98 ergibt sich als eine Konstante bei der Umrechnung der Elliptizität von Bogenmaß in Grad:

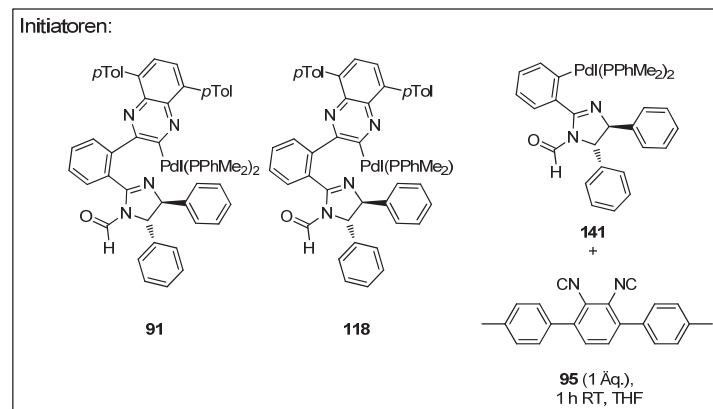
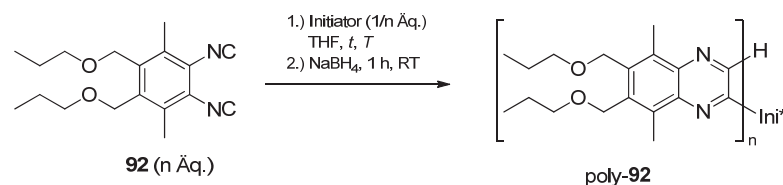
$$\theta(\text{Grad}) \approx \frac{180^\circ}{\pi} \left( \frac{\ln(10)}{4} \right) (\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda}) cd \approx 32.98 (\varepsilon_{L,\lambda} - \varepsilon_{R,\lambda}) cd$$

---

Beginn der Reaktion eine inverse Monomerkonzentration von 20 - 50 mL/mmol vorlag. Die Polymerisationsreaktionen wurden für die in den Tabellen angegebenen Zeiten in einem Schlenkkolben bei RT oder in Zeitintervallen unter Mikrowelleneinstrahlung gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert und zur Beendigung das lebende Kettenende mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Zur Aufreinigung wurde das Polymer aus dem angegebenen Lösungsmittel ausgefällt oder durch präparative GPC gereinigt.

Zur Quantifizierung der Gangselektivität der erhaltenen Polymere wurde gemäß Sugimoto et al.<sup>[87]</sup> der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  bei einer Wellenlänge von 366 nm bestimmt.

Tabelle 3-1: Polymerisation des Diisocyanids **92** mit verschiedenen Pd-Initiatoren und unter verschiedenen Bedingungen.



#	M/I <sup>[a]</sup>	Initiator <sup>[b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ <sup>[c,d]</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]$ <sup>[f]</sup> [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ <sup>[g]</sup> [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}$ <sup>[h]</sup> [10 <sup>-3</sup> ]	%se <sup>[i]</sup>
1	40/1	<b>91</b>	17 h RT	quant. <sup>[j]</sup>	11200	35	1.13	33903	5215	1.97	82
2	40/1	<b>91</b>	38 h RT <sup>[k]</sup>	71 <sup>[j]</sup>	10700	34	1.19	21581	4704	1.39	58
3	40/1	<b>91</b>	38 h RT <sup>[k]</sup>	64 <sup>[j]</sup>	11200	35	1.14	32904	5684	1.76	73
4	40/1	<b>91</b>	21 h RT <sup>[l,m]</sup>	31 <sup>[n]</sup>	14500	46	1.48	5727	2974	1.03	43
5	40/1	<b>91</b>	21 h RT <sup>[j]</sup>	69 <sup>[j]</sup>	10600	33	1.11	33728	5237	1.92	80
6	40/1	<b>91</b>	1 h MW <sup>[o]</sup>	quant. <sup>[j]</sup>	23700	77	2.05	23611	5060	1.41	59
7	10/1 + 30	<b>91</b>	12 h RT, 1 h MW <sup>[o]</sup>	39 <sup>[n]</sup>	20700	66	1.16	32382	8763	1.12	47

(wird fortgesetzt)

#	M/I <sup>[a]</sup>	Initiator <sup>[b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p^{[c,d]}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]^{[f]}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{[g]}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}^{[h]}$ [10 <sup>-3</sup> ]	%se <sup>[i]</sup>
8	40/1	<b>118/91</b>	17 h RT	94 <sup>[j]</sup>	10300	32	1.13	34932	5541	1.85	77
9	40/1	<b>118</b>	16 h RT	57 <sup>[n]</sup>	56100	184	1.45	33175	11963	0.84	35
10	40/1	<b>118</b> <sup>[p]</sup>	17 h RT	74 <sup>[j]</sup>	16400	52	1.08	23410	5368	1.32	55
11	40/1	<b>118</b>	17 h RT	quant. <sup>[j]</sup>	15220	49	1.26	31064	4835	1.95	81
12	40/1	<b>141</b>	16 h RT	80 <sup>[n]</sup>	35200	115	1.31	23024	3760	1.86	79
13	40/1	<b>141</b>	17 h RT	70 <sup>[j]</sup>	17900	57	1.14	33446	5613	1.81	76

[a] Monomer **92**/Initiator-Verhältnis; [b] Initiator **91** erzeugt durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** zu dem Gemisch **118/91**; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 366 nm; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 366 nm; [h] Kuhn anisotroper Faktor @ 366 nm; [i] *screw sense excess* bestimmt nach Suginome et al. ( $g_{abs} = 2.39 \cdot 10^{-3}$  für 100 %se)<sup>[87]</sup>; [j] nach präparativer GPC; [k] ältere Charge des Monomers **92** verwendet; [l] Dimethylphenylphosphan **308** wurde vor der Reaktion durch Umsetzung des korrespondierenden Tetrafluoroboratsalzes **313** mit einer Base (#4: NaH, #5: Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) freigesetzt; [m] unvollständiger Umsatz; [n] nach Umfällen aus MeOH; [o] Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung bei 60°C; [p] 1 Äq. Dimethylphenylphosphan **308** zugesetzt.

---

Gemäß Literatur<sup>[83c]</sup> konnte die Polymerisation des Monomers **92** nachvollzogen werden (Tabelle 3-1, #1). Neben einer sehr guten isolierten Ausbeute, indiziert die GPC-Analytik durch das Vorliegen eines 35mers mit enger Molmassenverteilung einen vollständigen und gleichmäßigen Polymerisationsverlauf. Auch die chiroptischen Eigenschaften des Polymers entsprechen mit 82 %*se* den Werten aus der Literatur. In weiteren Polymerisationsansätzen (Tabelle 3-1, #2 und #3) wurde gefunden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit bei diesem Monomertyp empfindlich von dem Alter der eingesetzten Monomercharge abhängt. Bei der Verwendung einer älteren Charge wurde der vollständige Umsatz des Monomers **92** per Dünnschichtchromatographie erst nach etwa der doppelten Reaktionszeit als in #1 festgestellt. Die dabei jeweils isolierten Polymere zeigten nur einen geringfügigen Unterschied in Bezug auf die GPC-Analytik, wohl aber einen Unterschied in ihren chiroptischen Eigenschaften. Während ein Polymer mit einer Gangselektivität von *se* = 58 % (#2) isoliert wurde, konnte bei dem parallel erfolgten Experiment eine Gangselektivität von *se* = 73 % (#3) bestimmt werden. Gealterte Monomerchargen scheinen nicht mit gleichbleibender Gangselektivität polymerisierbar zu sein. Dieses Resultat deckt sich mit der Aussage von Suginome, dass die Reinheit des Monomers einen Einfluss auf die Gangselektivität besitzt.<sup>[89]</sup> Allerdings konnte bisher weder durch Suginome et al. noch durch die vorliegende Arbeit weitere Aufschlüsse über die Zersetzungsprodukte von Diisocyaniden während der Lagerung erhalten werden (Stand November 2011).

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des zuzusetzenden Dimethylphenylphosphans **308** wurde überprüft, ob die unmittelbar vorher erfolgende Freisetzung aus dem korrespondierenden Dimethylphenylphosphoniumtetrafluoroborat **313** mittels einer Base einen Einfluß auf die Polymerisationsreaktion hat. So wurde in zwei Experimenten mit NaH (#4) und mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (#5) direkt vor der Polymerisation eine Lösung des Dimethylphenylphosphans **308** in THF erzeugt und diese dann dem jeweils vorgelegten Initiator zugesetzt. Hier ist festzuhalten, dass eine Freisetzung mit Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> keinen Einfluss auf die Ausbeute, das Kettenwachstum (PDI = 1.11) und die Gangselektivität (*se* = 80 %) des Polymers hat. Bei der Verwendung von NaH als Base wurde hingegen bei gleicher Reaktionszeit ein unvollständiger Umsatz, ein ungleichmäßigeres Kettenwachstum (PDI = 1.48) und eine schlechtere Gangselektivität (*se* = 43 %) festgestellt. Da keine Verbesserung für die Polymerisationsreaktion festgestellt werden konnte - auch hinsichtlich der praktischen Durchführung - wurde das Dimethylphenylphosphan **308** nicht mehr aus dem Salz **313** freigesetzt.

In zwei weiteren Experimenten wurde die Polymerisationsreaktion unter Einstrahlung von Mikrowellen studiert. Die direkte Polymerisation von 40 Äquivalenten Diisocyanid **92** gelang auf diese Weise innerhalb einer Stunde (#6), was verglichen mit den vorherigen Reaktionszeiten ( $\approx 16$  h) eine große Beschleunigung darstellt. Allerdings zeigte das Polymer eine untypisch breite Molekulargewichtsverteilung ( $PDI > 2$ ) und eine moderate Gangselektivität ( $se = 59\%$ ). Zur Klärung, ob die erhöhte Temperatur einen negativen Effekt auf die Population der diastereomorphen Oligomere zu Beginn der Reaktion hat, wurden in einem weiteren Experiment zunächst 10 Äquivalente des Monomers **92** bei RT zu einem Oligomer umgesetzt (#7). Anschließend wurden die restlichen 30 Äquivalente **92** unter Einstrahlung von Mikrowellen polymerisiert. Das so erhaltene Polychinoxalin zeigte zwar die typische enge Molekulargewichtsverteilung, aber die Gangselektivität war nicht besser. Möglicherweise beeinflusst die erhöhte Temperatur die Koordination der vorletzten Chinoxalin-Einheit am Pd-Zentrum und somit eine effektive asymmetrische Induktion während des weiteren Kettenwachstums.

In Abbildung 3-2 sind die CD-Spektren der mit dem Initiator **91** erhaltenen Polymere abgebildet (Tabelle 3-1, #1 bis #7). Der berechnete anisotrope Faktor  $g_{abs}$  in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

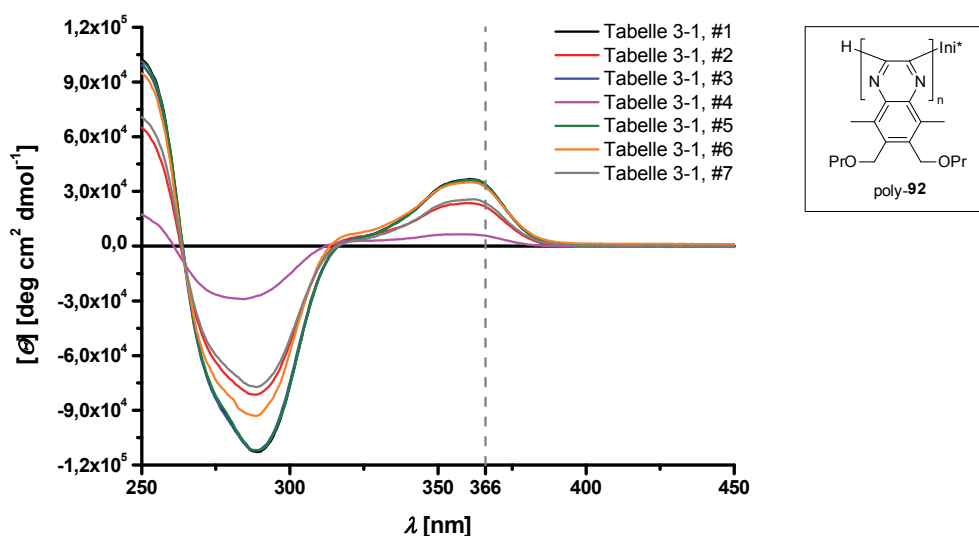


Abbildung 3-2: CD-Spektren der Polymere poly-**92** nach Polymerisation mit dem Diphosphankomplex **91** unter verschiedenen Bedingungen (Lösungsmittel  $CHCl_3$ ). Die Bande bei 366 nm zum Vergleich der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert.

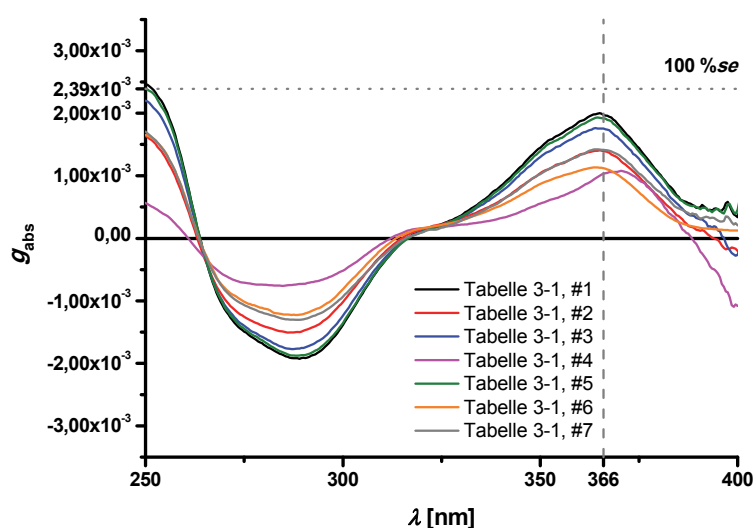


Abbildung 3-3: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Polymere poly-**92** nach Polymerisation mit dem Diphosphankomplex **91** unter verschiedenen Bedingungen (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die Bande bei 366 nm zur Bestimmung der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert; der Wert für 100 %se ist der Literatur<sup>[87]</sup> entnommen.

Durch den Einsatz des isolierten Initiatorgemisches **118/91** in einer Polymerisationsreaktion ohne expliziten Phosphanzusatz zum Ausgleich wurde poly-**92** mit guter Ausbeute und enger Molmassenverteilung isoliert (Tabelle 3-1, #8). Die bestimmte Gangselektivität ist fünf Prozentpunkte geringer als bei Phosphanzusatz.

Das Verhalten des als Monophosphankomplex **118** isolierten Materials in Polymerisationsreaktionen erwies sich als äußerst schwankend. Der nach Oxidation des labilen Phosphanliganden in Lösung und durch wiederholte Flashsäulenchromatographie gereinigte Komplex **118** zeigte eine ungleichmäßige Polymerisationsreaktion resultierend in einem hohen Molekulargewicht und größerem PDI des Polymers (Tabelle 3-1, #9). Auch die Gangselektivität ist ungenügend ( $se = 35 \%$ ) verglichen mit den anderen Polymerisationsreaktionen. Wird der bei der Synthese des Diphosphankomplexes **91** in geringen Mengen per Säulenchromatographie abgetrennte Komplex **118** eingesetzt, resultiert ein Polymer mit etwas vergrößertem PDI, aber mit sehr guter Gangselektivität von  $se = 81 \%$  (#11). Der Zusatz von einem Äquivalent Dimethylphenylphosphan **308** zu diesem Komplex **118** führt zu einer sehr viel gleichmäßiger verlaufenden Polymerisationsreaktion ( $\text{PDI} = 1.08$ ), aber unerklärlicherweise zu einem Einbruch der Gangselektivität ( $se = 54 \%$ , #10).

Der Pd-Komplex **141** erwies sich als sehr guter Precursor für die *in situ* Darstellung des Komplexes **91** mit einem Äquivalent Diisocyanid **95** und lieferte das Polymer poly-**92** mit guter Gangselektivität von  $se = 76\%$  (Tabelle 3-1, #12) und  $se = 74\%$  (Tabelle 3-1, #13). Ein Unterschied konnte wiederum nur im Kettenwachstum anhand der GPC-Analytik festgestellt werden. Wird das zur Bildung des Komplexes **91** benötigte Äquivalent Diisocyanid **95** als Lösung in THF zu dem Komplex **141** hinzugefügt, so resultiert ein Polymer mit zu hohem Molekulargewicht und breiterer Kettenlängenverteilung ( $PDI = 1.31$ ). Wird hingegen das Diisocyanid **95** als Feststoff zugegeben, so findet später eine sehr viel gleichmäßigere Umsetzung des Diisocyanids **92** statt ( $PDI = 1.14$ ). In Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 sind die CD-Spektren bzw. der anisotrope Faktor  $g_{abs}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Polymerisationen des Monomers **92** mit verschiedenen Pd-Initiatoren zusammengestellt.

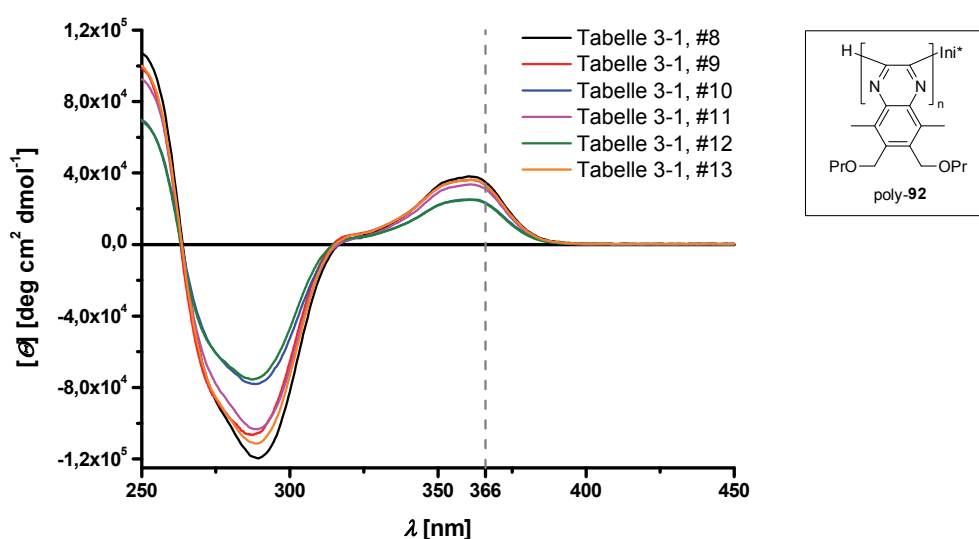


Abbildung 3-4: CD-Spektren der Polymere poly-**92** nach Polymerisation mit den verschiedenen Pd-Initiatoren (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die Bande bei 366 nm zum Vergleich der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert.



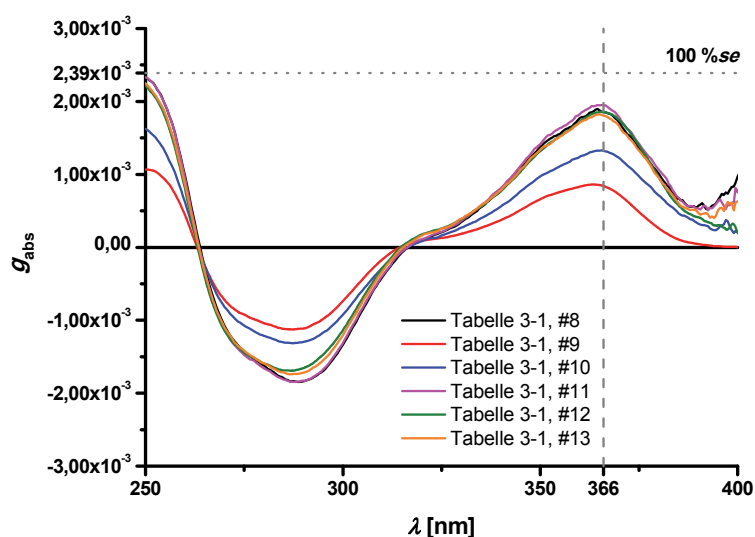
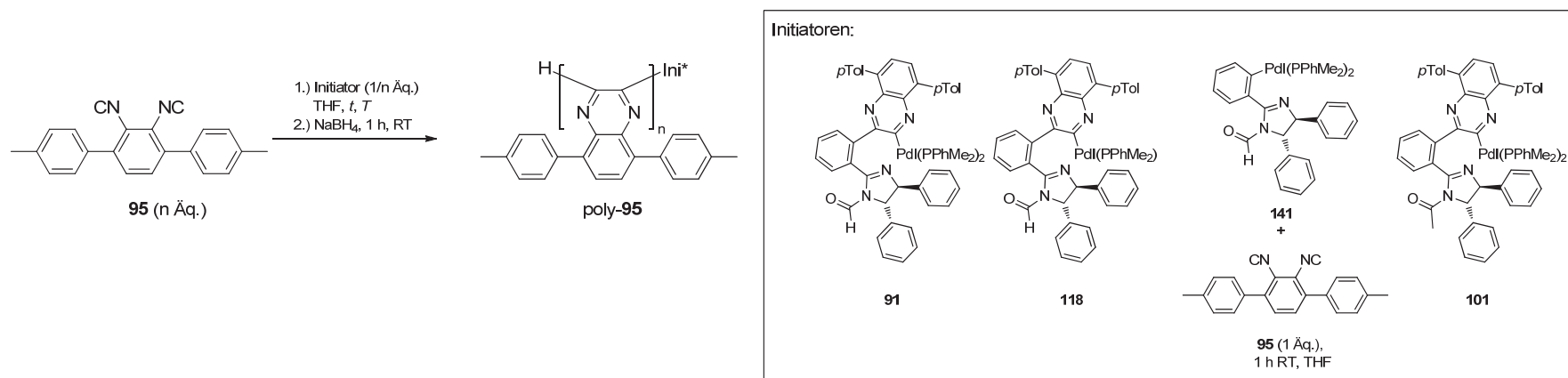


Abbildung 3-5: Anisotroper Faktor  $g_{abs}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Polymere poly-**92** nach Polymerisation mit verschiedenen Pd-Initiatoren (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die Bande bei 366 nm zur Bestimmung der Gangselektivität ist durch die gestrichelte Linie markiert.

Nach der Polymerisation des 3,6-Bismethyl-substituierten Monomers **92** mit verschiedenen Pd-Initiatoren wurde die Polymerisation des 3,6-Bisaryl-substituierten Monomers **95** untersucht (Tabelle 3-2). Hier sind drei Punkte im Vergleich zu dem oben beschriebenen Polymer poly-**92** festzuhalten: (1) Ito et al. beschreiben die Polymerisation des Diisocyanids **95** nur durch Binaphthyl-basierte Initiatoren. (2) Die schlechte Löslichkeit des Polymers poly-**95** mit wachsender Kettenlänge führte dazu, dass auf eine Aufreinigung mittels präparativer GPC verzichtet wurde. (3) Für die Quantifizierung der Gangselektivität einer Polymerisationsreaktion dieses Monomertyps steht keine Skala zur Verfügung. Ito et al. ziehen bei diesem Polymer poly-**95** ebenfalls die Intensität in den CD-Spektren zur Quantifizierung heran, lassen sich aber nicht über die ausgewählte Bande aus. Die CD-Spektren von poly-**92** und poly-**95** sind zu unterschiedlich als das die etablierte Skala für poly-**92** Verwendung finden könnte. Daher wurde für den Vergleich der eigenen Experimente mit der Literatur für die Initiierung mit diastereomerenreinen *penta*(Chinoxalin)palladium-Komplex, basierend auf 2'-Methoxy-1,1'-binaphthyl als chiraler Initiatorrest, aus einer Grafik<sup>[83b]</sup> ein Wert für die molare Elliptizität  $[\theta] = -38300 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$  bei 326 nm abgeschätzt und als Referenz benutzt.

Tabelle 3-2: Polymerisation des Diisocyanids **95** mit verschiedenen Pd-Initiatoren.



#	M/I <sup>[a]</sup>	Initiator	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ [g mol <sup>-1</sup> ] <sup>[b,c]</sup>	DP	PDI <sup>[d]</sup>	$[\theta]^{[e]}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{[f]}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}^{[g]}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[g]</sup>
1	30/1	<b>91</b> <sup>[h]</sup>	5 d RT	quant. <sup>[i]</sup>	7300	21	1.25	-21221	5010	-1.28
2	40/1	<b>118</b>	7 d RT <sup>[j]</sup>	quant. <sup>[i]</sup>	11400	35	1.35	-18782	5782	-0.98
3	40/1	<b>141</b>	6 d RT	79 <sup>[i]</sup>	9300	28	1.31	-38432	9416	-1.24
5	20/1	<b>101</b>	6 d RT	65 <sup>[i]</sup>	7200	21	1.52	-45756	9030	-1.54

[a] Monomer **95**/Initiator-Verhältnis; [b] molare Masse am Peakmaximum; [c] bestimmt durch GPC (PS Standard); [d]  $M_w/M_n$ ; [e] molare Elliptizität @ 326 nm; [f] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 326 nm; [g] anisotroper Faktor @ 326 nm; [h] Initiator **91** erzeugt durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** zu dem Gemisch **118/91**; [i] nach Umfällen aus MeOH; [j] unvollständiger Umsatz.

---

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83b, 83c]</sup> konnte die Polymerisation des Diisocyanids **95** mit dem Diphosphankomplex **91** durchgeführt werden (Tabelle 3-2, #1). Der PDI in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten befindet sich an der unteren Grenze des für die Binaphthyl-basierten Initiatoren in der Literatur angegebenen Bereichs (PDI = 1.28 – 1.9<sup>[83b]</sup>). Zur Gangselektivität ist zu bemerken, dass der aus einer Grafik abgeschätzte Wert für die molare Elliptizität  $[\theta]$  nicht erreicht wurde ( $[\theta]_{326\text{nm}} = -38300 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ <sup>[83b]</sup>; Tabelle 3-2, #1  $[\theta]_{326\text{nm}} = -21221 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ ). Der nach Oxidation des labilen Phosphanliganden in Lösung und durch wiederholte Flashsäulenchromatographie gereinigte Komplex **118** zeigte eine schlechtere Performance bei der Umsetzung des Monomers **95** als in der Literatur beschrieben (Tabelle 3-2, #2). Das isolierte Polymer wies zum einen eine etwas breitere Molekulargewichtsverteilung verglichen mit dem Diphosphankomplex **91** auf und zum anderen eine geringere molare Elliptizität  $[\theta]$ . Der Pd-Komplex **141** erwies sich wiederum als sehr guter Precursor für die *in situ* Darstellung des Komplexes **91** mit einem Äquivalent Diisocyanid **95** und lieferte das Polymer poly-**95** mit annehmbarer Molekulargewichtsverteilung (Tabelle 3-2, #3). Durch CD-Spektroskopie konnte eine molare Elliptizität  $[\theta]$  bestimmt werden, die im Bereich des aus der Literatur abgeschätzten Wertes lag. Bemerkenswert ist noch, dass der Acyl-geschützte Initiator **101** in einer sehr langsamen Polymerisationsreaktion - sechs Tage für den Umsatz von 20 Äquivalenten **95** - ein Polymer lieferte, welches den größten Wert für die molare Elliptizität bei 326 nm aufwies (Tabelle 3-2, #4).

In Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7 sind die CD-Spektren und der berechnete anisotrope Faktor der synthetisierten Polymere poly-**95** nochmals zusammengestellt, um einen Eindruck des Ausmaßes der gangselektiven Polymerisation dieses Monomertyps **95** zu vermitteln.

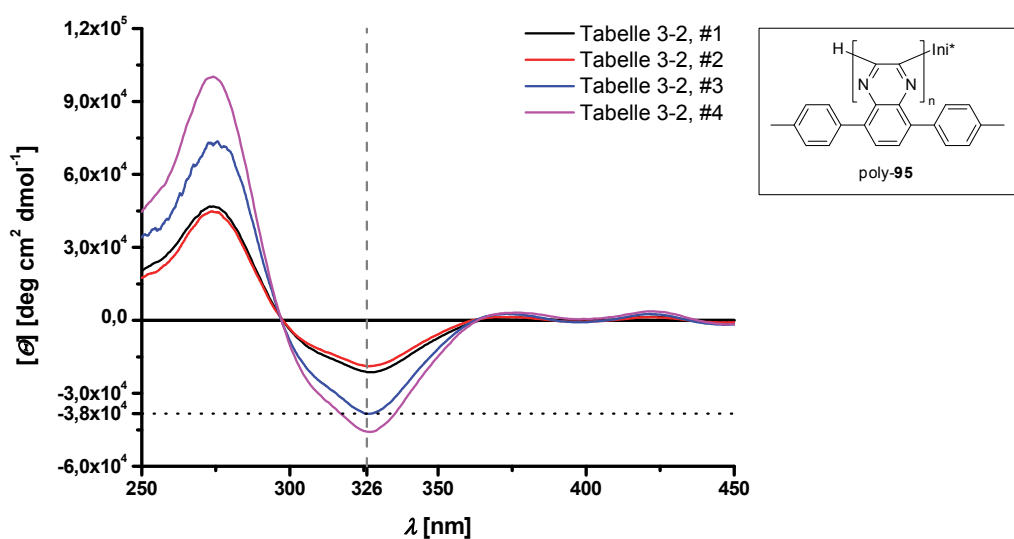


Abbildung 3-6: CD-Spektren der mit verschiedenen Pd-Initiatoren erhaltenen Polymere **poly-95** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die gepunktete Linie markiert die von Suginome maximal erreichte molare Elliptizität; die gestrichelte Linie bei 326 nm markiert die Bande, die zum Vergleich herangezogen wurde.

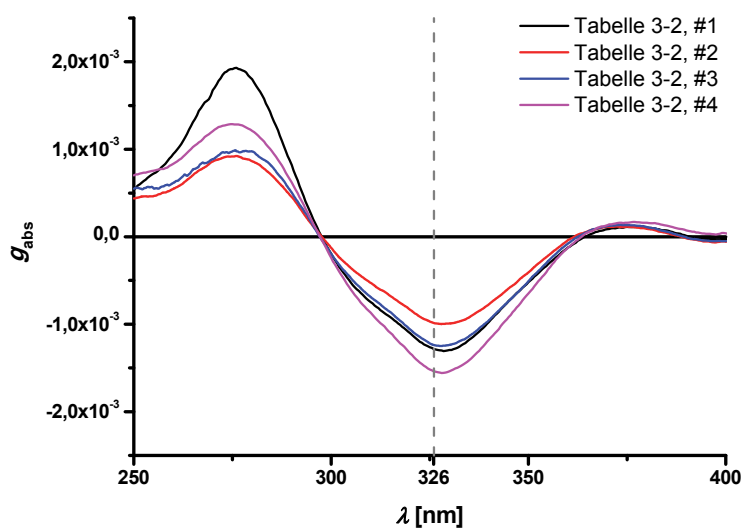
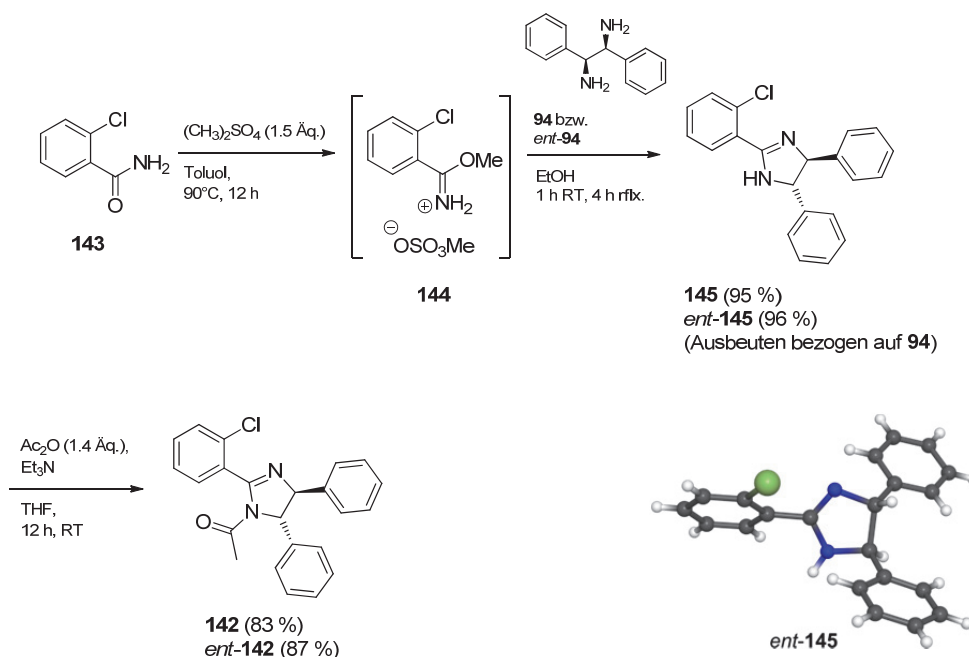


Abbildung 3-7: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  der Polymere **poly-95** in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die gestrichelte Linie bei 326 nm markiert die Bande, die zum Vergleich herangezogen wurde.

### 3.1.2 Ni-basierter Initiator 103

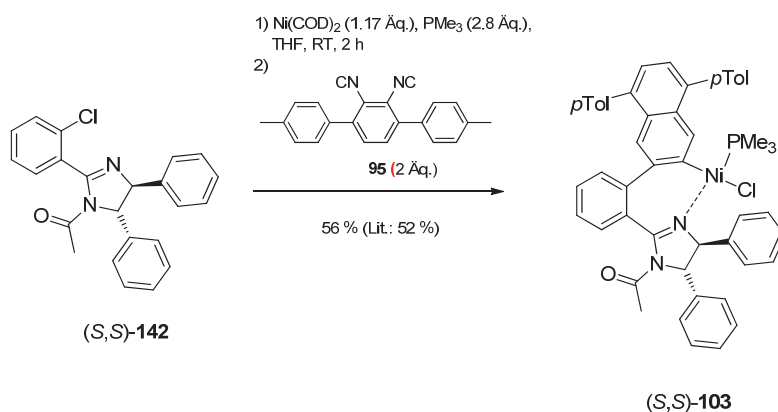
Für die Synthese des Ni-Komplexes **103** (Abbildung 3-1) ist in der Literatur nur die letzte Stufe, die Reaktion zwischen dem entsprechenden Arylhalogenid und Ni(COD)<sub>2</sub>, explizit angegeben.<sup>[89]</sup> Für die Darstellung der entsprechend substituierten Arylchloride wird auf die Literatur der Aryliodide<sup>[83c]</sup> verwiesen. In Schema 3-2 ist die Darstellung des benötigten Arylchlorids **142** abgebildet. Nach der Bildung des Dimethylsulfatimidats **144** aus 2-Chlorbenzamid **143** wurde Ersteres aufgrund seiner Hydrolyselabilität direkt nach Filtration als Rohprodukt mit beiden Enantiomeren des Diamins **94** zu den Dihydroimidazolen **145** umgesetzt. Das Gelingen dieser Kondensationsreaktion wurde durch eine Kristallstrukturanalyse des Imidazols *ent*-**145** belegt. Die abschließende Acylierung beider erhaltener Enantiomere mit Essigsäureanhydrid lieferte die Arylchloride **142** in guter Ausbeute. Durch chirale HPLC konnte die optische Reinheit der beiden Enantiomere **142**, basierend auf den durch Racematspaltung gewonnenen Diaminen **94**, zu > 97 %*ee* bestimmt werden.



Schema 3-2: Synthese der beiden enantiomeren Arylchloride **142** und *ent*-**142**, sowie Kristallstruktur des Imidazols *ent*-**145**; ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-Cl = 1.73, C=N = 1.29, C<sub>q</sub>-N = 1.38.

Nach der Umsetzung des Arylchlorids **142** mit Ni(COD)<sub>2</sub> gemäß Literaturvorschrift<sup>[89]</sup> ergab sich ein Problem mit der Aufreinigung des Ni-Komplexes **103** (Schema 3-3). Nach Flashsäulenchromatographie konnten lediglich geringe Mengen eines Produktes isoliert

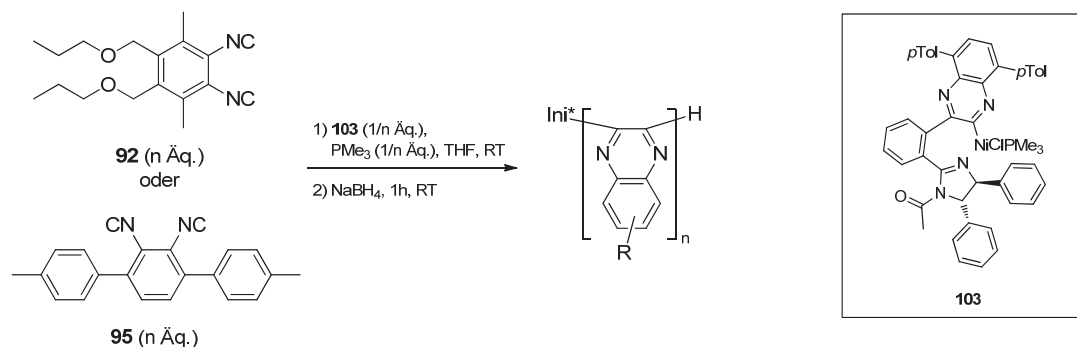
werden, welches kein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufwies. Erst die Verwendung entgaster Laufmittel und Stickstoff statt Druckluft zur Erzeugung des notwendigen Überdruckes ermöglichte die Isolierung des Ni-Komplexes **103**, wenn auch leicht verunreinigt. Er wurde als bräunlicher Feststoff isoliert, während der Komplex in der Literatur<sup>[89]</sup> als gelbes Pulver beschrieben ist. Eine wiederholte semi-inerte Flashsäulenchromatographie wie eben beschrieben, führte nur zur Zersetzung. Daher wurde für die Testpolymerisationen schließlich der leicht verunreinigte Komplex **103** verwendet, da Suginome et al. auch die Polymerisation mit *in situ* erzeugten Ni-Komplexen beschrieben haben.



Schema 3-3: Synthese des Ni-basierten Initiators **(S,S)-103**.

Eine Übersicht der Ergebnisse der Polymerisation der Diisocyanide **95** und **92** mit dem Ni-basierten Initiator **103** ist in Tabelle 3-3 zu finden.

Tabelle 3-3: Polymerisation der Diisocyanide **92** und **95** mit dem Nickel-Initiator **103**.



#	Monomer [Äq.]	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ [g mol <sup>-1</sup> ] <sup>[a,b]</sup>	DP	PDI <sup>[c]</sup>	$[\theta]^{[d]}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{[e]}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[f]</sup>	%se <sup>[g]</sup>
1	<b>92</b> [40]	20 min RT	83 <sup>[h]</sup>	23500	76	1.08	24486	5340	1.39	58
2	<b>92</b> [40]	20 min RT	97 <sup>[h]</sup>	14800	47	1.10	34919	5907	1.79	74
3	<b>92</b> [1000]	63 h RT <sup>[i]</sup>	84 <sup>[j]</sup>	849400	2826	2.78	7024	5316	0.40	16
4	<b>95</b> [40]	3 d RT	79 <sup>[j]</sup>	1800	3	2.18	[k]	[k]	[k]	[k]

[a] Molare Masse am Peakmaximum; [b] bestimmt durch GPC (PS Standard); [c]  $M_w/M_n$ ; [d] molare Elliptizität @ 366 nm; [e] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 366 nm; [f] anisotroper Faktor @ 366 nm; [g] *screw sense excess* bestimmt nach Sugimoto et al. ( $g_{abs} = 2.39 \cdot 10^{-3}$  für 100 %se)<sup>[87]</sup>; [h] nach präparativer GPC; [i] zusätzlich 39 Äq. Trimethylphosphan zugesetzt; [j] nach Umfällen aus MeOH; [k] nicht bestimmt.

Mit dem Ni-basierten Initiator **103** konnten je zweimal 40 Äquivalente des Diisocyanids **92** gemäß Literatur<sup>[89]</sup> in einer Zeitspanne von weniger als 20 min umgesetzt werden (Tabelle 3-3, #1, #2). Beide Polymere unterschieden sich in ihrer Kettenlänge nach GPC-Analytik. Zu bemerken ist, dass das längere Polymer eine niedrigere Gangselektivität der Helix (#1,  $se = 58\%$ ) aufwies als das kürzere (#2,  $se = 74\%$ ). Die ungeplante Entstehung der längeren Polymerkette ist auf uneinheitliche Initiierung, verbunden mit dem „Absterben“ kurzer Oligomere zurückzuführen. Die Verringerung der Gangselektivität wird sogar noch dramatischer, wenn das Monomer/Initiator-Verhältnis größer wird. Tabelle 3-3, #3 zeigt die Ergebnisse der Polymerisation von 1000 Äquivalenten des Monomers **92**. Neben einem sehr großen PDI ist nur noch ein  $se = 16\%$  zu verzeichnen. Der Effekt ist hier noch stärker als in der Literatur:<sup>[89]</sup> Dort wird über die Verringerung der Gangselektivität von  $84\%$   $se$  (40-mer) auf  $68\%$   $se$  (1000-mer) berichtet.<sup>[89]</sup> Als Grund wird über die Reinheit des Monomers spekuliert, auch wenn keine näheren Angaben dazu gemacht werden. Möglicherweise haben bei dem hier besprochenen Experiment Verunreinigungen und die Sensitivität des Initiators zu der nicht reproduzierbaren Gangselektivität geführt. Die CD-Spektren und der berechnete anisotrope Faktor in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die drei erhaltenen Polymere poly-**92** sind in Abbildung 3-8 und Abbildung 3-9 abgebildet.

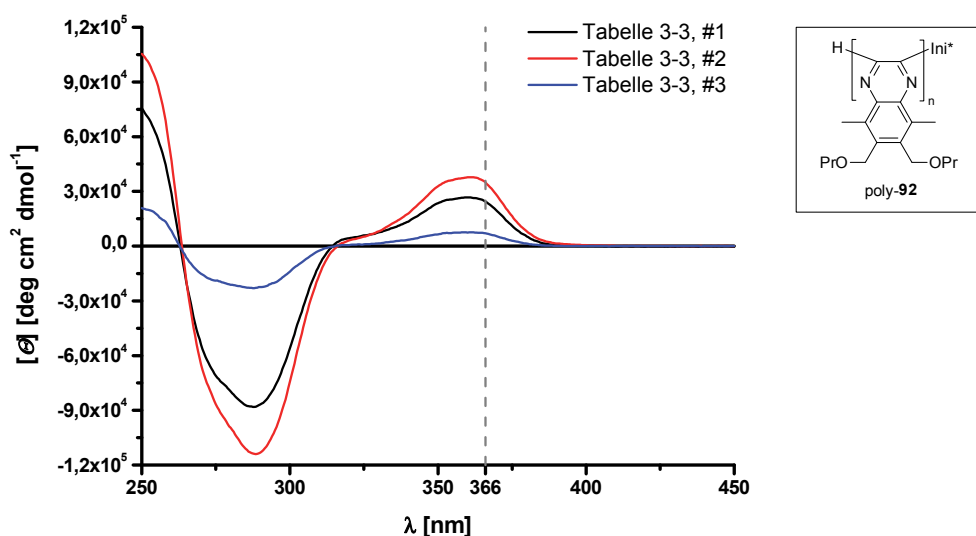


Abbildung 3-8: CD-Spektren der Polymere poly-**92** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die gestrichelte Linie zeigt die Bande an, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften der Polymere benutzt wurde.



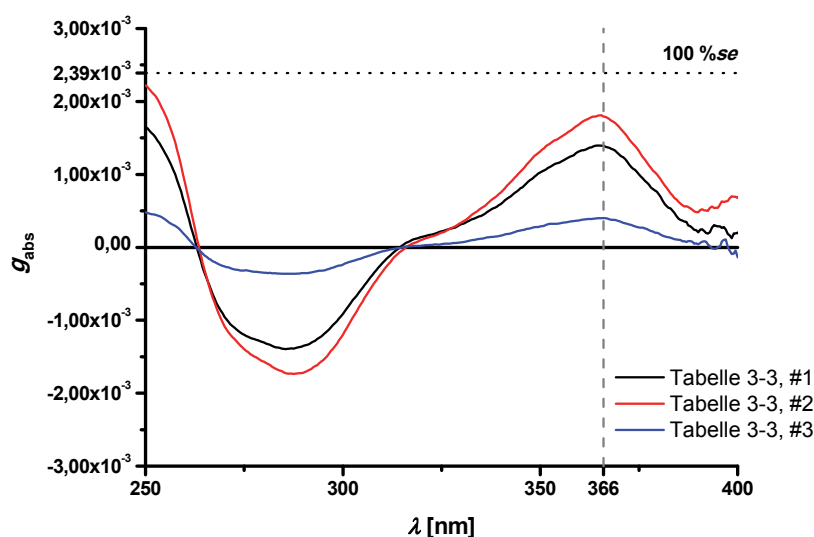


Abbildung 3-9: Anisotroper Faktor  $g_{abs}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-**92** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Das Maximum der Gangselektivität, sowie die Bande bei 366 nm zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften sind durch die gestrichelten Linien markiert.

Die Polymerisation des 3,6-Bisaryl-substituierten Monomers **95** verlief desaströs. Das Monomer war zwar nach drei Tagen per Dünnschichtchromatographie nicht mehr nachzuweisen, nach GPC-Analytik waren allerdings nur kurzkettige Oligomere entstanden, sodass auf die Aufnahme von CD- und UV-Spektren verzichtet wurde. In ihren Publikationen berichten Suginome et al. bis dato (Stand November 2011) ebenfalls nicht über die Polymerisation von Monomeren dieses Strukturtyps mit dem Ni-basierten Initiator **103**.

Zusammenfassend über alle Polymerisationsexperimente mit literaturbekannten Monomeren und Initiatoren lässt sich festhalten, dass eine gangselektive Polymerisation inklusive Quantifizierung der Gangselektivität, wie von Ito und Suginome et al. beschrieben, nachvollzogen werden konnte. Die Verwendung des Initiatorgemisches **118/91** unter entsprechendem Phosphanzusatz führte zu besseren, reproduzierbaren Ergebnissen als bei Verwendung des Monophosphankomplexes **118**. Der Phosphanzusatz scheint die Gangselektivität zu einem gewissen Anteil zu beeinflussen, wenn es hierbei gilt, ein Maximum zu erreichen. Deutlich wird dies beim Vergleich der Polymerisation unter Verwendung des Gemischs **118/91** mit (82 %se) und ohne (77 %se) Phosphanzusatz. Auch die im Arbeitskreis entwickelte beschleunigte Polymerisation unter Mikrowelleneinstrahlung konnte nachvollzogen werden. Eine sehr schnell verlaufende Polymerisation wurde außerdem

---

mit dem leicht verunreinigten Ni-basierten Initiator **103** erreicht, allerdings ohne die in der Literatur angegebene Gangselektivität zu erreichen. Ob die Einstrahlung von Mikrowellen bei der Polymerisation mit einem Pd-basierten Initiator letztlich schneller abläuft als die Polymerisation mit dem Ni-Initiator **103** bei RT wurde nicht geklärt. Dieser Initiator versagte völlig bei der Polymerisation des Bisaryl-substituierten Monomers **95** im Gegensatz zu seinen Pd-basierten Analogon. Zusätzlich ist hier noch festzuhalten, dass dieses Monomer für solche Studien durch die Unlöslichkeit der resultierenden Polymere poly-**95** ungeeignet ist. Suginome et al. berichten in ihren Publikationen ab 1998 bis dato (November 2011) auch nicht mehr über die Polymerisation eines solchen Monomertyps.

### 3.2 Symmetrisch substituierte, phenolhaltige Diisocyanide – Monomere der 1. Generation

Auf dem Gebiet der phenolisch substituierten Polychinoxaline wurden zunächst die aus der eigenen Diplomarbeit<sup>[95]</sup> bekannten, symmetrisch substituierten Monomere **131** und **135** um die Monomere **147** und **146** erweitert (Abbildung 3-10). Ziel war es, durch Variation der Schutzgruppe, die elektronischen Eigenschaften der Isocyanidgruppen zu variieren. Als Maß hierfür wurde die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung  $\delta$  des Isocyanidkohlenstoffes in CDCl<sub>3</sub> ausgewählt. Isocyanidkohlenstoffe mit einer partiell erhöhten Elektronendichte, hervorgerufen durch elektronenreiche Substituenten (z. B. MOM-Gruppe), sind vom magnetischen Feld stärker abgeschirmt und zeigen im NMR-Experiment einen kleineren chemischen Verschiebungswert. Elektronenarme Substituenten (z. B. Mesylat-Gruppe) führen dagegen zu einer partiellen Erniedrigung der Elektronendichte am Isocyanidkohlenstoff, größerer Entschirmung und somit zu größeren Verschiebungswerten.

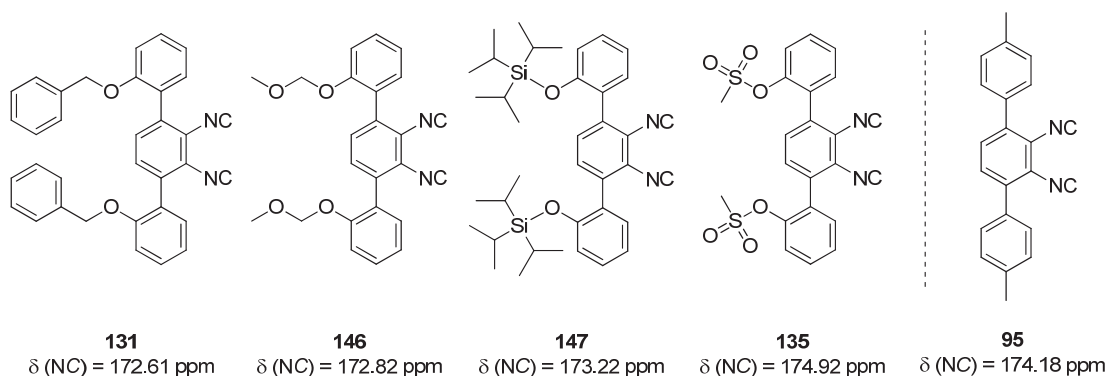
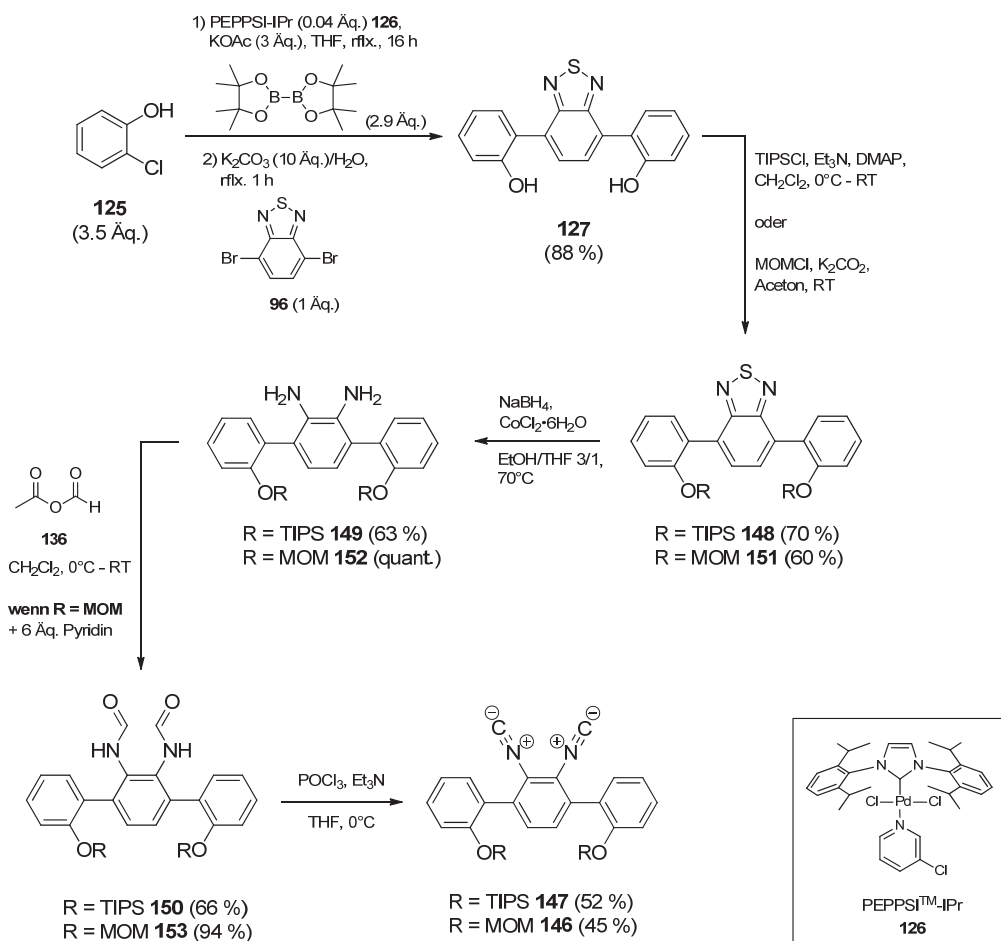


Abbildung 3-10: Bibliothek der untersuchten symmetrisch substituierten, phenolhaltigen Monomere sortiert nach der <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebung des Isocyanidkohlenstoffs und das literaturbekannte<sup>[84a]</sup> Monomer **95**.

Die Synthese, analog zu dem in der Diplomarbeit<sup>[95]</sup> erarbeiteten Weg, ist in Schema 3-4 abgebildet. Durch eine *one-pot* Borylierung-Suzuki-Kupplungs-Sequenz wurde das Bisphenol **127** in einer sehr guten Ausbeute (88 %) isoliert. Nach Einführung der Schutzgruppen an der Phenolfunktion unter Standardbedingungen wurde mit NaBH<sub>4</sub>/CoCl<sub>2</sub> der Benzothiadiazolring zum Diamin **149** bzw. **152** geöffnet. Zur Synthese von Silylgeschützten Diisocyaniden ist noch anzumerken, dass die analoge Synthesesequenz für andere Silylschutzgruppen außer TIPS nicht erfolgreich war (nicht abgebildet). Die reduktive Öffnung des Benzothiadiazolrings ist dabei der problematische Schritt. Bei Verwendung von

Silylgruppen wie TBDMS und TES wurde dabei mit  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{CoCl}_2/\text{NaBH}_4$  Desilylierung beobachtet, während sterisch anspruchsvollere Silylgruppen wie TBDPS kaum Umsatz des Eduktes zulassen.

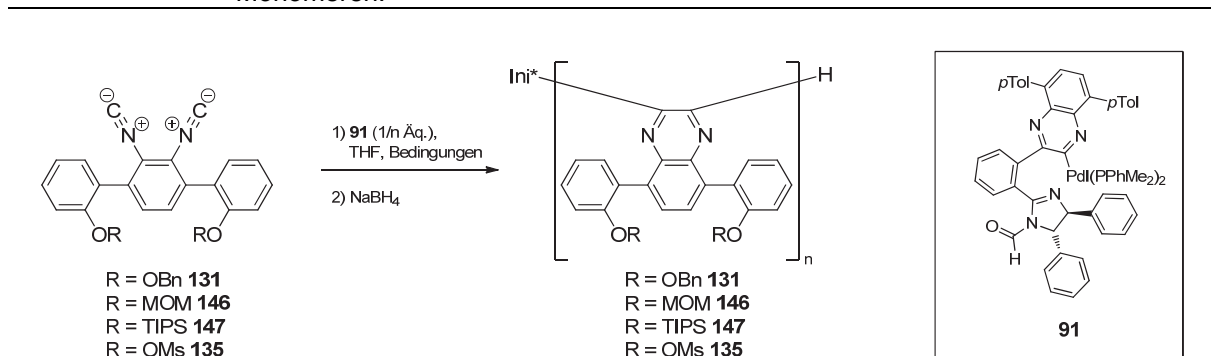
Zur Vervollständigung der Synthesesequenz wurde mit Essigsäureameisensäureanhydrid formyliert, wobei in Gegenwart der säurelabilen MOM-Gruppe mit Pyridin als Base<sup>[113]</sup> gearbeitet wurde. Dies stellt eine wichtige Weiterentwicklung in Bezug auf die Synthese von Diisocyaniden dar, sind so doch grundsätzlich auch säureempfindliche Monomere synthetisierbar. Abschließend wurde mit Phosphoroxychlorid zu den Diisocyaniden **147** und **146** in mäßiger Ausbeute dehydratisiert. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Diisocyanide konnten nur scharfe Signale beobachtet werden, was eine freie Rotation um die Biarylachse bedeutet.



Schema 3-4: Darstellung der TIPS- und MOM-geschützten Monomere **147** und **146**; rechts unten: Strukturformel des Pd-Precursors PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126**.

In Tabelle 3-4 sind die Polymerisationsversuche der synthetisierten, phenolhaltigen Diisocyaniden **131**, **146**, **147** und **135** aufgelistet. Beginnend mit dem aus dieser Serie elektronenreichsten Diisocyanid nach  $^{13}\text{C}$ -NMR, dem Benzyl-geschützten Monomer **131**, konnte in der Reaktionslösung mittels ESI-Massenspektrometrie zwar die Bildung eines Hexamers beobachtet werden, aber nicht der vollständige Umsatz des Monomers (Tabelle 3-4, #1).<sup>[95]</sup>

Tabelle 3-4: Polymerisationsversuche mit den symmetrisch substituierten, phenolhaltigen Monomeren.



#	Monomer [n Äq.]	Bedingungen	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	$M_p^{[b,c]}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[d]</sup>
1 <sup>[e]</sup>	<b>131</b> [40]	RT, 7 d <sup>[f]</sup>	n.b.	2700	≤ 6 <sup>[g]</sup>	1.01
2	<b>146</b> [25]	RT, 14 d <sup>[f]</sup>	32	[h]	[h]	[h]
3	<b>146</b> [40]	12 h MW, <sup>[i]</sup> 3 d RT <sup>[f]</sup>	8	1800	3	1.12
4	<b>147</b> [30]	THF/TFT 10/90, 11 d RT <sup>[f,j]</sup>	0	n.b.	n.b.	n.b.
5	<b>147</b> [20]	12 h MW <sup>[f,j]</sup>	22	[h]	[h]	[h]
6	<b>135</b> [15]	15 MW, <sup>[i]</sup> 5 d RT <sup>[f,j]</sup>	46	2100	3	1.16

[a] Isolierte Ausbeute nach Umfällen aus MeOH; [b] molare Masse am Peakmaximum; [c] bestimmt durch GPC (PS Standard); [d]  $M_w/M_n$ ; [e] vgl. Literatur<sup>[95]</sup>; [f] unvollständiger Umsatz; [g] beobachtet durch ESI-Massenspektrometrie; [h] nicht charakterisierbar mittels GPC; [i] Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung bei 60°C; [j] das Gemisch **118/91** wurde als Initiator benutzt.

Der isolierte Festkörper erwies sich nach GPC-Analytik ebenfalls als kurzes Oligomer, obwohl die Reaktionszeit mit sieben Tagen länger gewählt wurde als für das literaturbekannte 3,6-Bis-(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **95** (M/I = 40/1, fünf Tage,<sup>[83b]</sup> vgl. auch Tabelle 3-2). Das MOM-geschützte Diisocyanid **146** zeigte ebenfalls keine große Polymerisationsneigung. Eine Verdoppelung der Reaktionszeit (Tabelle 3-4, #2) bzw. die Reaktion unter Einstrahlung von Mikrowellen zur Polymerisationsbeschleunigung<sup>[58a]</sup> (#3)

führte zu keinem vollständigen Umsatz des Monomers. Stattdessen wurde ein Produktgemisch isoliert, welches nach GPC-Analytik ebenfalls aus kurzen Oligomeren bestand. Gleiches Verhalten konnte für das TIPS-geschützte Monomer **147** beobachtet werden (#4 und #5). Die Polymerisation bei RT lieferte überhaupt keinen Umsatz, während die Polymerisation unter Einstrahlung von Mikrowellen nur Oligomere liefert, deren Größe unterhalb der Ausschlussgrenze der im Arbeitskreis vorhandenen GPC-Säule lag. Auch für das elektronen rmste Monomer dieser Serie, das Mesylat-geschützte Derivat **135**, konnte unter den forcierenden Bedingungen in der Mikrowelle und einem Monomer/Initiator-Verhältnis = 15/1 kein vollständiger Umsatz beobachtet werden und nur sehr niedermolekulares Material isoliert werden (#6).

Zum besseren Verständnis des Scheiterns der Polymerisationsreaktionen wurde die Koordination der verwendeten Diisocyanide an das Pd-Zentrum des Komplexes **91** IR-spektroskopisch in reagierenden Mischungen untersucht. Da hier neben der Isocyanidbande bei  $\tilde{\nu} = 2122\text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande bei  $\tilde{\nu} = 2162\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde, konnte der Insertionsschritt nach der Koordination am Pd-Zentrum als geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Polymerisationsreaktion identifiziert werden. Kristallstrukturanalysen von drei Diisocyaniden aus dem untersuchten Ensemble veranschaulicht die potentielle sterische Überfrachtung in der Region der Isocyanidfunktion (Abbildung 3-11).

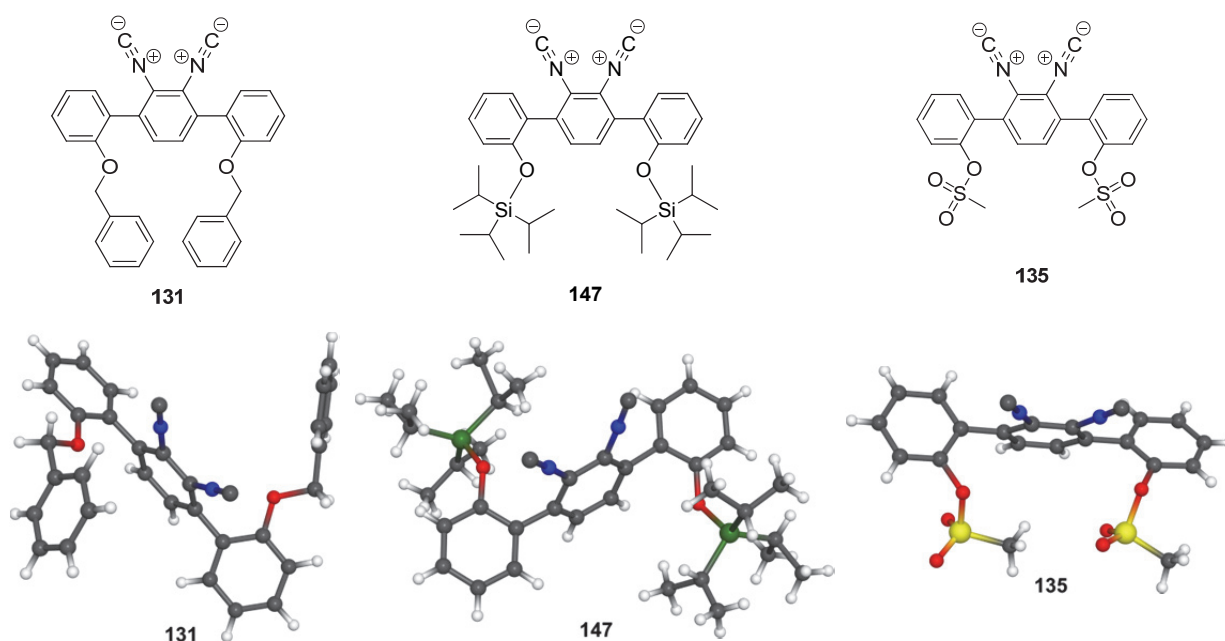
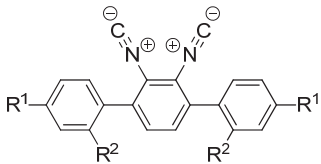


Abbildung 3-11: Kristallstrukturen der Monomer **131**, **147** und **135**, für ausgewählte Strukturdaten siehe Tabelle 3-5.

In Tabelle 3-5 sind einige ausgewählte Strukturparameter der Isocyanidgruppen der einzelnen Monomere mit den Daten des literaturbekannten Monomers **95** zusammengestellt. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass der phenolische Substituent einen Einfluss auf die Bindungssituation der Isocyanogruppe in der Kristallpackung hat. Unabhängig davon ob die Schutzgruppe elektronenspendend oder elektronenziehend ist (vgl. Abbildung 3-10, Seite 77), nimmt diese Gruppe eine noch stärkere lineare Ausrichtung als im Diisocyanid **95** an.

Tabelle 3-5: Ausgewählte Kristallstrukturdaten der phenolisch substituierten Diisocyanide **131**, **147**, **135** und des literaturbekannten Diisocyanids **95**.

	$d(\text{N}\equiv\text{C}) [\text{\AA}]$	$d(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}) [\text{\AA}]$	$\angle(\text{C-N-C}) [\text{deg}]$
$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ <b>95</b> <sup>[a]</sup>	1.146	1.395	174.4
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OBn}$ <b>131</b> <sup>[b]</sup>	1.148, 1.150	1.390, 1.394	178.1, 178.4
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OTIPS}$ <b>147</b> <sup>[c]</sup>	1.147, 1.154	1.395, 1.389	177.2, 177.9
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{OMs}$ <b>135</b> <sup>[b]</sup>	1.143, 1.176	1.396, 1.402	176.7, 179.1

[a] Diplomarbeit M. Hamburger<sup>[109]</sup>; [b] Diplomarbeit J. Scholz<sup>[95]</sup>; [c] diese Arbeit.

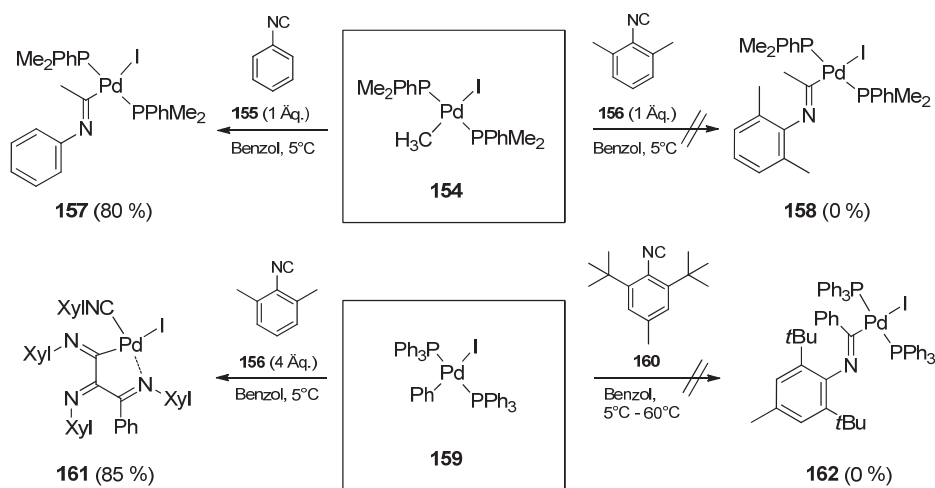
Dieser Sachverhalt wird insbesondere an der Veränderung des C-N-C-Bindungswinkels deutlich. D. h. die modellhafte Beschreibung der elektronischen Situation der Isocyanidgruppe im Sinne einer Strukturformel wird am besten durch eine ladungsgetrennte Schreibweise wiedergegeben, wie bisher in allen Schemata schon verwendet. Parallel verlaufende Untersuchungen an Akzeptor-substituierten Diisocyaniden waren vor allem durch die extreme Instabilität dieser Monomere gekennzeichnet.<sup>[58a]</sup> Die hier untersuchten, phenolisch substituierten Monomere zeichnen sich durch eine extrem hohe Stabilität sowohl im Festkörper als auch in Lösung aus.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wird ein Zusammenhang zwischen den Substituenten und der Stabilität des Diisocyanids formuliert: Akzeptor-substituierte Diisocyanide sind instabil während Donor-substituierte Diisocyanide stabile Verbindungen.

Während diese Daten Aufschluss über die Stabilität substituierter Diisocyanobenzole erlauben, bleibt die Frage nach der mangelnden Polymerisationsfähigkeit. In der Literatur zu Monoisocyanobenzolen finden sich Beispiele, in denen an einem gegebenen Pd-Komplex

Mehrfachinsertion eines Isocyanid beobachtet wird, im Falle von *ortho*-substituierten die Insertion jedoch nur langsam oder gar nicht abläuft.

So berichten Yamamoto et al. über die Insertionsreaktion von Phenylisocyanid **155** mit *trans*-Bis(dimethylphenylphosphan)iodmethylpalladium(II) **154** bei 5°C (Schema 3-5).<sup>[86b]</sup> Dahingegen läuft die Reaktion mit dem doppelt *ortho*-substituierten 2,6-Dimethylphenylisocyanid **156** überhaupt nicht ab. Als Grund für das Scheitern wird die sterische Überfrachtung an der Isocyanidfunktion angeführt. In einer anderen Publikation berichtet die gleiche Gruppe, dass letztgenanntes Diisocyanid **156** mit *trans*-Bis(triphenylphosphan)iodphenylpalladium(II) **159** sogar unter Mehrfachinsertion und Ligandfreisetzung abreagiert.<sup>[114]</sup> Sie beobachteten außerdem, dass unabhängig von dem eingesetzten Isocyanid/Pd-Komplex-Verhältnis immer Iminopalladiumkomplexe analog zu Komplex **161** isoliert werden. Der resultierende Pd-Komplex nach dreimaliger Isocyanidininsertion ist durch die intramolekulare Koordination eines Iminstickstoffes so stabilisiert, dass kein weiteres, koordiniertes Isocyanid zur Insertionsreaktion befähigt ist. Wird der sterische Anspruch am Isocyanid durch *tert*-Butylgruppen noch erhöht, so findet auch an diesem Pd-Komplex keine Insertionsreaktion statt.

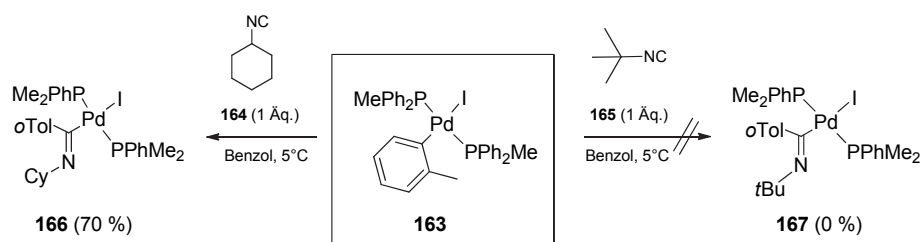


Schema 3-5: Insertionsreaktionen verschiedenartig substituierter Monoisocyanobenzole mit Pd(II)-Komplexen (Xyl = Xylyl).<sup>[86b, 114]</sup>

Ein weiteres Beispiel für den Einfluss raumerfüllender Substituenten ist in Schema 3-6 wiedergegeben. Yamamoto et al. gelang die Insertionsreaktion von Cyclohexylisocyanid **164** mit *trans*-Bis(methyldiphenylphosphan)iod(*o*-tolyl)palladium(II) **163** in guter Ausbeute.<sup>[86b]</sup> Das sterisch etwas anspruchsvollere *tert*-Butylisocyanid **165** reagiert nicht unter Insertion mit



dem Pd-Komplex **163**. D. h. auch der sterische Anspruch des Arylrestes hat einen Einfluss auf die Insertionsreaktion von Isocyaniden.



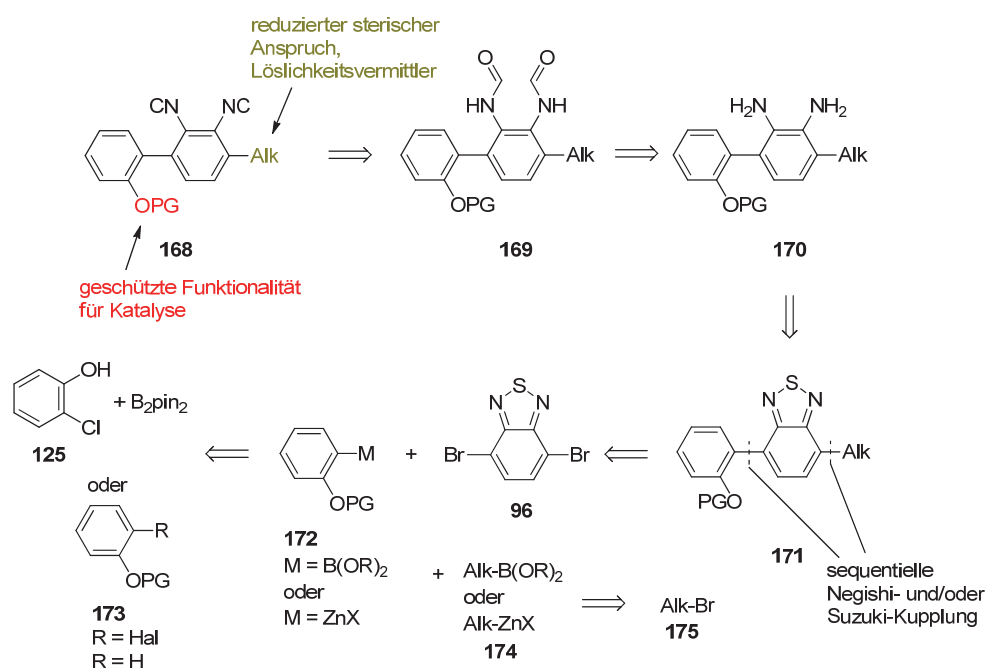
Schema 3-6: Insertionsreaktionen zweier Isocyanide mit einem Pd-Komplex mit sterisch anspruchsvollerem Arylrest.<sup>[86b]</sup>

Aus den bis hier gewonnen Erkenntnissen ist zu schließen, dass sowohl sterische als auch elektronische Faktoren die Polymerisation von (Di)isocyaniden in einer nicht immer scharf voneinander zu trennenden Weise beeinflussen. Da die Initiatoren für die gangselektive Polymerisation von Diisocyaniden von Ito und Suginome et al. schon entwickelt worden waren, wurde für das weitere Vorgehen eine Manipulation auf der Seite des Diisocyanidmonomers angestrebt. Durch Substitution eines Arylsubstituenten in *ortho*-Position einer Isocyanidfunktion gegen eine aliphatische Gruppe sollte im Folgenden erstens der sterische Anspruch des Monomers reduziert und zweitens die Löslichkeit des resultierenden Polymers deutlich verbessert werden.

### 3.3 Unsymmetrisch substituierte, phenolhaltige Diisocyanide – Monomere der 2. Generation

#### 3.3.1 Retrosynthetische Analyse unsymmetrisch substituierter 1,2-Phenylendiisocyanide

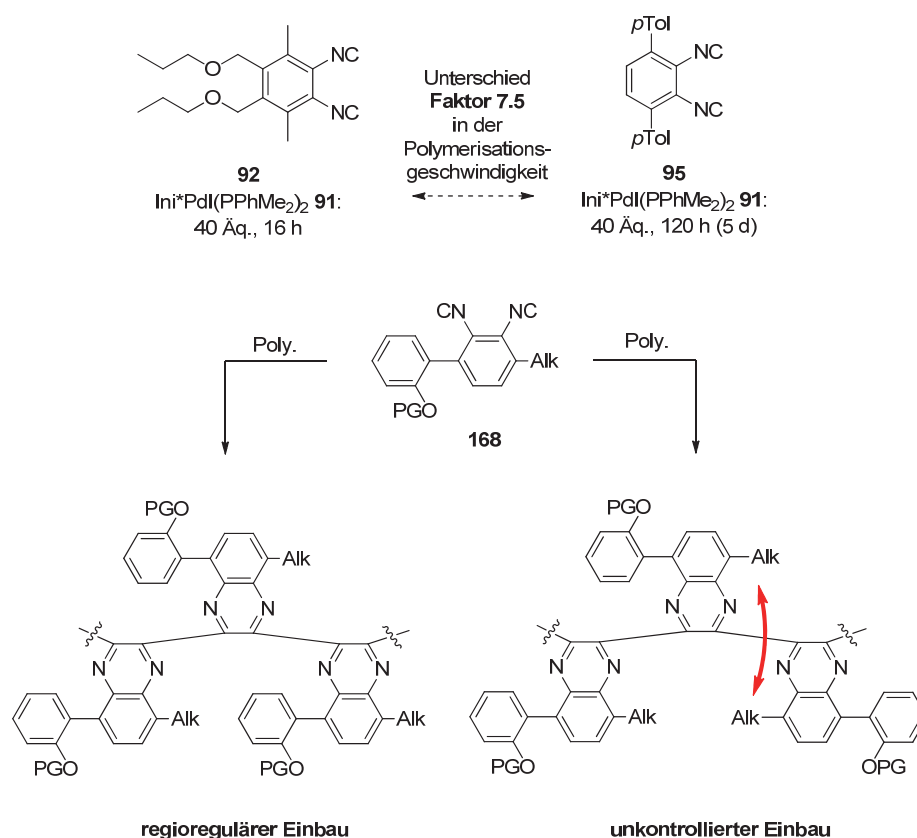
Mit den in Kapitel 3.2 gewonnenen Erkenntnissen wurden Diisocyanidmonomere **168** als nächstes generelles Syntheseeziel verfolgt (Schema 3-7).



Schema 3-7: Retrosynthetische Analyse unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide des Typs **168** (PG = Schutzgruppe, Alk = *n*-Alkylrest).

Durch die Substitution eines Arylrestes gegen einen Alkylrest wird der sterische Anspruch auf einer Seite des Diisocyanobenzols reduziert. Hier entsteht im Prinzip eine Situation vergleichbar mit dem Bismethyl-substituierten Monomer **92**, dessen Polymerisation schon gut dokumentiert ist (vgl. Kapitel 3.1, Tabelle 3-1, Seite 61). Durch das Fehlen eines Arylrestes mit einer katalytisch aktiven Funktionalität reduziert sich zwar die Zahl der möglichen Kontakte über eine Helixwindung hinweg (vgl. Abbildung 2-10, Seite 53), aber als Modellverbindung für weitere Studien wurden dennoch Diisocyanide **168** gewählt. Unsymmetrisch substituierte Diisocyanide können in zwei unterschiedlichen Orientierungen zueinander in einen Polymerstrang eingebaut werden. Die Abfolge der relativen Orientierung

zueinander kann gleich (regioregulärer Einbau) oder unterschiedlich sein (unkontrollierter Einbau, Schema 3-8). Der Unterschied in der Polymerisationsgeschwindigkeit für jeweils 40 Äquivalente des Bismethyl- und Bisaryl-substituierten Monomere **92** und **95** liegt etwa in der Größenordnung eines Faktors sieben. Daher kann bei der Polymerisation unsymmetrisch substituerter Monomere des Typs **168** aufgrund dieses Geschwindigkeitsunterschieds, hervorgerufen durch den unterschiedlichen Raumbedarf der Substituenten, durchaus ein regioregulärer Einbau erwartet werden.



Schema 3-8: Polymerisationsgeschwindigkeiten für die Monomere **92** und **95** (oben), mögliche Konstitutionen bei der Polymerisation unsymmetrisch substituerter Monomere des Typs **168** (unten).

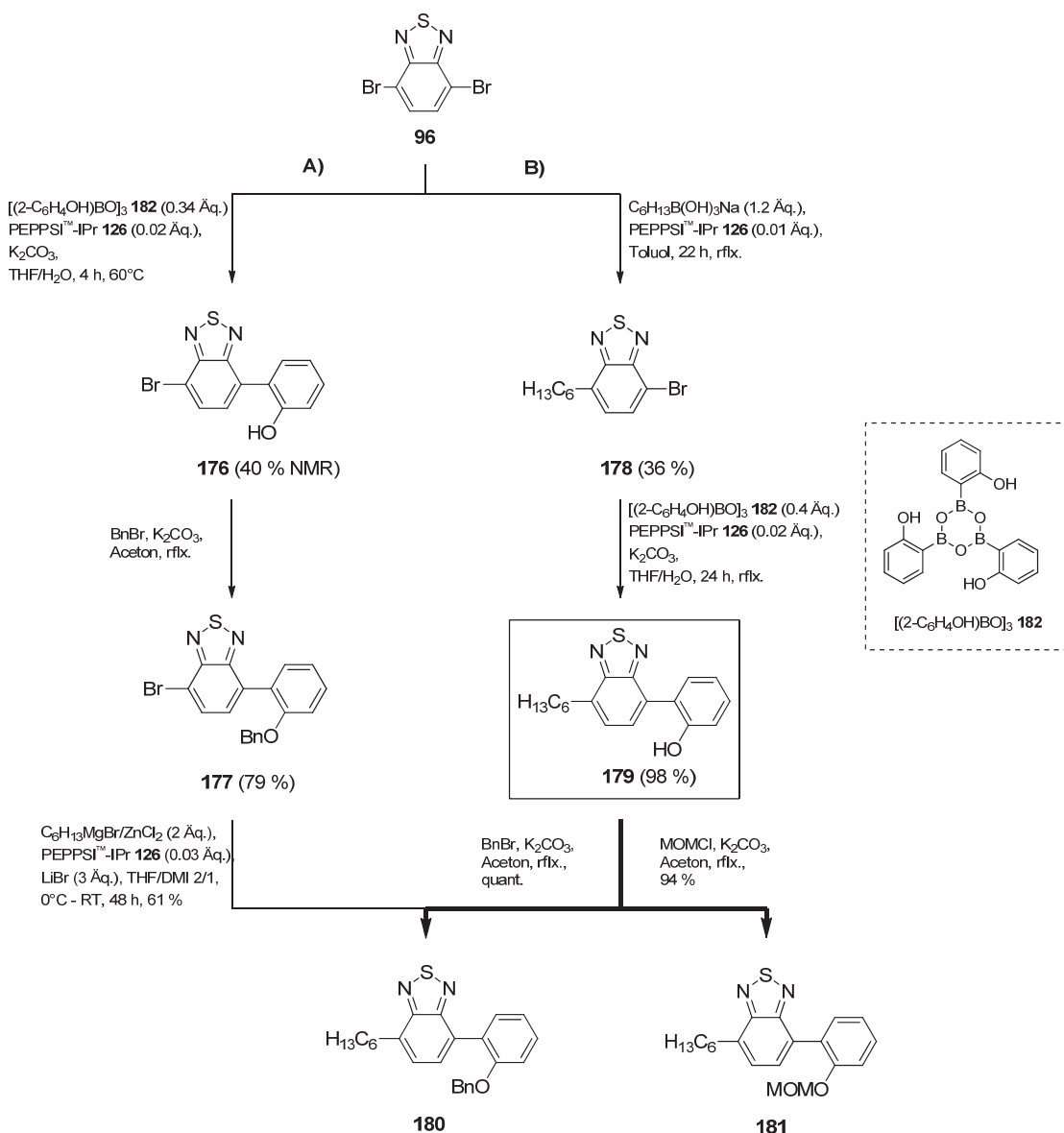
Gemäß der Literatur wird das Diisocyanid **168** auf das korrespondierende Bisformamid **169** als Edukt zurückgeführt. Dieses lässt sich wiederum auf das Diamin **170** zurückführen. Als Schutzgruppe des Diamins während der Einführung der Substituenten in 3- und 6-Position bietet sich, wie bei den symmetrisch substituierten Monomeren in Kapitel 3.2, der Benzothiadiazolheterocyclus **171** an. Die Einführung der Substituenten am aromatischen Kern wird über Kreuzkupplungsreaktionen vorgesehen, sodass das bekannte 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **96** als Edukt resultiert. Metallierte Benzothiadiazole sind wenig dokumentiert

---

in der Literatur, wobei die Ausbeute der Borylierungsreaktion von Bromid **96** mäßig ist.<sup>[115]</sup> Daher resultiert als Transmetallierungsreagenz für den Alkylsubstituenten ein Metallorganyl **174**, welches durch gängige Chemie z. B. via Grignardreaktion aus dem entsprechendem Alkylhalogenid zugänglich ist. Für die Realisierung des metallierten Phenols **172** ist in Kapitel 3.2, Schema 3-4, mit der Miyaura-Masuda Borylierung<sup>[96b, 116]</sup> des 2-Chlorphenols **125** schon ein prinzipielles Vorgehen beschrieben.<sup>[95]</sup> Aufgrund der hohen Kosten für Bispinacolatodiboran wird hier ein anderer Ansatz verfolgt. Nach geeigneter Schützung kann die Phenolfunktion als *ortho*-Direktor für eine entsprechende Metallierung nach Sniekus et al.<sup>[117]</sup> verwendet werden, oder es wird direkt mit einem 2-halogenierten Phenol als Edukt gearbeitet.

### 3.3.2 Synthese des phenolisch substituierten Benzothiadiazols **179** als gemeinsames Schlüsselintermediat

Die optimale Reihenfolge der durchzuführenden Kreuzkupplungsreaktionen ( $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -vor/oder nach  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^2}$ ) zum Benzothiadiazol **171** sollte durch systematische Variation experimentell ermittelt werden. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Nebenprodukten erschien die Durchführung einer *one-pot*-Reaktion zunächst nicht sinnvoll. Analog der verfolgten Strategie bei der Synthese symmetrisch substituierter, phenolhaltiger Benzothiadiazole sollte die Schutzgruppe erst nach der Synthese des Benzothiadiazols eingeführt werden, um somit eine maximale strukturelle Breite generieren zu können. Exemplarisch sind in Schema 3-9 an der Synthese des Benzyl-geschützten Benzothiadiazols **180** beide angesprochenen Wege gegenübergestellt.



Schema 3-9: Synthese unsymmetrisch substituierter Benzothiadiazole via Weg **A**)  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ - vor  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Kupplung oder Weg **B**)  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$  vor  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Kupplung.

Beginnend mit Weg **A**) ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$  vor  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Kupplung) wurde zunächst die Phenolgruppe durch Suzuki-Kupplung von Benzothiadiazol **96** und 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** zum unsymmetrisch substituierten Aromat **176** in 40 % Ausbeute (NMR) umgesetzt. Das Produkt enthielt als Verunreinigung das doppelt gekuppelte Bisphenol **127** (nicht abgebildet, vgl. Schema 3-4, Seite 78). 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** ist z. B. aus 2-Bromphenol durch Halogen-Metall-Austausch und Abfangen mit Borsäuretrimethylester nach Literatur zugänglich.<sup>[118]</sup> Alternativ kann 2-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-phenylboronsäure<sup>[119]</sup> nach der Synthese direkt sauer aufgearbeitet werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit phenolisch substituierter Benzothiadiazole wurde eine

---

flashsäulenchromatographische Aufreinigung nach der Schützung mit Benzylbromid in Aceton vorgenommen. Dadurch wurde das Benzyl-geschützte Benzothiadiazol **177** in 79 % Ausbeute erhalten. Eine anschließende Negishi-Kupplung mit *in situ* hergestelltem Hexylzinkorganyl lieferte das alkylierte Benzothiadiazol **180** in 61 %. Bei dieser Negishi-Reaktion wurden 18 % des dehalogenierten Eduktes (nicht abgebildet) als Nebenprodukt isoliert.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde bei der Einführung des Alkylrestes am Benzothiadiazol **96** (Weg **B**,  $C_{sp^3}-C_{sp^2}$  vor  $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ -Kupplung) die Suzuki-Reaktion zur C-C-Verknüpfung gewählt. Als Metallorganyl wurde das lagerstabile Natriumhexylboronat eingesetzt. Nach flashsäulenchromatographischer Aufreinigung wurde das monohexylierte Benzothiadiazol **178** in 36 % Ausbeute isoliert. Als Nebenprodukte wurden das doppelt alkylierte Benzothiadiazol **146** (17 %) sowie verschiedene dehalogenierte Benzothiadiazole isoliert (nicht abgebildet). Eine zweite Suzuki-Kupplung mit 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** lieferte die wichtige Schlüsselverbindung **179** in fast quantitativer Ausbeute. Die anschließende Schützung mit Benzylbromid lieferte in ebenso guter Ausbeute das Benzyl-geschützte Benzothiadiazol **180** als Precursor für die literaturbekannte Transformation des Benzothiadiazolrings in Diisocyanidfunktionen. Die analoge Umsetzung mit MOM-Chlorid lieferte das entsprechend geschützt Derivat **181** in sehr guten 94 % Ausbeute.

Die Bewertung beider Wege fällt zu Gunsten des Weges **B**) aus. Insgesamt ist die Ausbeute über alle Stufen größer (Weg **A**) 19 %, Weg **B**) 35 %) und die praktische Handhabung der durch den lipophilen Rest versehenen Substanzen ist bei der Aufreinigung vorteilhaft. Auch ist der Kreuzkupplungsschritt mit dem Alkylsubstituenten, bei dem Dehalogenierung sowohl bei Zink- als auch bei Bororganylen beobachtet wurde, auf einer frühen Stufe unproblematischer als bei dem fast fertig gestellten Benzothiadiazol **177**. Theoretisch ließe sich dehalogeniertes Benzothiadiazol **96** einfach wieder gemäß Literatur bromieren,<sup>[120]</sup> während bei dehalogeniertem Benzothiadiazol **177** der Phenolsubstituent zu Schwierigkeiten führen würde.

Zur Optimierung der Ausbeute des ersten Kreuzkupplungsschrittes mit dem Hexylrest wurden eine Reihe von Experimenten unter Variation des Metallorganyls und der Kreuzkupplungsbedingungen durchgeführt (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Optimierung der Einführung des Hexylsubstituenten durch Kreuzkupplungsreaktion am Benzothiadiazol **96**.

**96**

**178**

**183**

PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126** (unges.)  
 PEPPSI<sup>TM</sup>-SPr **184** (ges.)

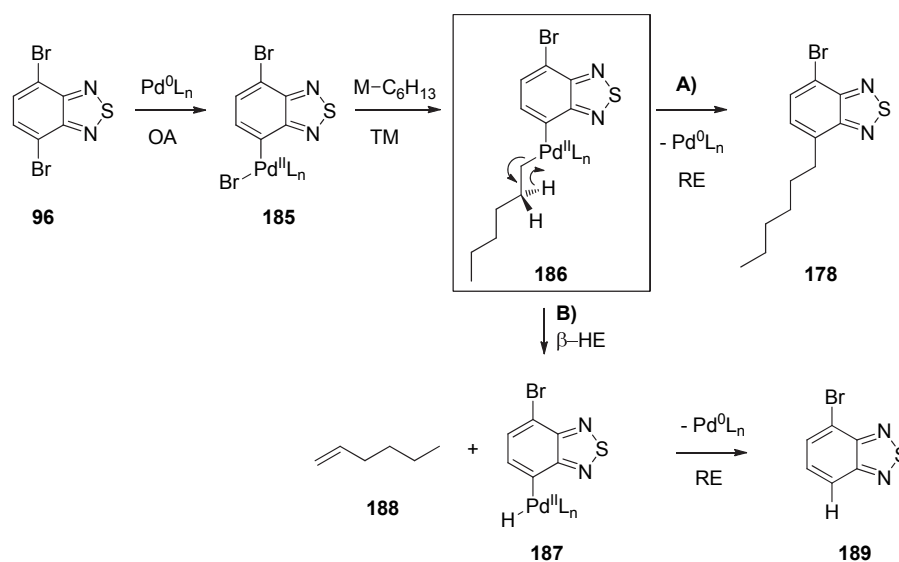
#	M-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> [Äq.]	Katalysator [Äq.]	Bedingungen <sup>[a]</sup>	<b>178</b> [%] <sup>[b]</sup>	<b>183</b> [%] <sup>[b]</sup>
1	HexZnX <sup>[c]</sup> [1.2]	NiCl <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> [0.1/0.4]	THF, rflx.	19 <sup>[d]</sup>	22 <sup>[d]</sup>
2	HexB(OH) <sub>3</sub> Na [1.1]	PEPPSI-IPr <b>126</b> [0.01]	Toluol, rflx.	31	9
3	HexB(OH) <sub>3</sub> Na [1.2]	PEPPSI-IPr <b>126</b> [0.01]	Toluol, rflx.	36	17
4	HexB(OH) <sub>3</sub> Na [1.3]	PEPPSI-IPr <b>126</b> [0.01]	Toluol, rflx.	36	13
5	HexZnBr [1.1]	PEPPSI-IPr <b>126</b> [0.03]	THF/DMI 2/1, 3 Äq. LiBr, RT	23	0
6	HexZnBr [1.4]	PEPPSI-IPr <b>126</b> [0.02]	THF/DMI 2/1, 3 Äq. LiBr, RT	58	5
7	HexZnBr [1.4]	PEPPSI-SPr <b>184</b> [0.03]	THF/DMI 2/1, 3 Äq. LiBr, RT	59	3

[a] Kein vollständiger Umsatz an Br(BTD) **96**; [b] isoliert als Gemisch nach Filtration mit PE über eine Kieselgelfritte, NMR-Ausbeute; [c] *in situ* generiert aus ZnCl<sub>2</sub> und HexMgBr; [d] Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie.

Der Fokus der Optimierung lag auf der Steigerung der Ausbeute an monohexyliertem Benzothiadiazol **178** unter möglicher Vermeidung einer Doppelsubstitution und Bildung des unfunktionalisierten Aromaten **183**. Unter Verwendung des Katalysatorsystems, welches Negishi schon 1977 beschrieben hatte,<sup>[121]</sup> wurden die hexylsubstituierten Verbindungen **178** und **183** in einem Verhältnis von nahezu 1:1 isoliert (Tabelle 3-6, #1). Problematisch war zudem die Abtrennung des apolaren Liganden Triphenylphosphan von den ebenfalls apolaren Reaktionsprodukten. Die Verwendung des lagerstabilen Natriumhexylboronatsalzes in Toluol unter Ersatz des in der Literatur<sup>[122]</sup> verwendeten Katalysators Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> gegen PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126** führte zur konstanten Synthese von 36 % des monohexylierten Aromaten **178** (Tabelle 3-6, #2 - #4). Mit steigenden Äquivalenten der Borkomponente war lediglich eine Zunahme des doppelt substituierten Produktes **183** zu verzeichnen. Die Durchführung einer Negishi-Kupplung mit PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126** bzw. dem gesättigten Analogon PEPPSI<sup>TM</sup>-SPr **184** führte schließlich zur Bildung von akzeptablen 58 % des

monosubstituierten Produktes **178** mit nur geringem Anteil der bishexylierten Verbindung **183** (Tabelle 3-6, #6, #7).

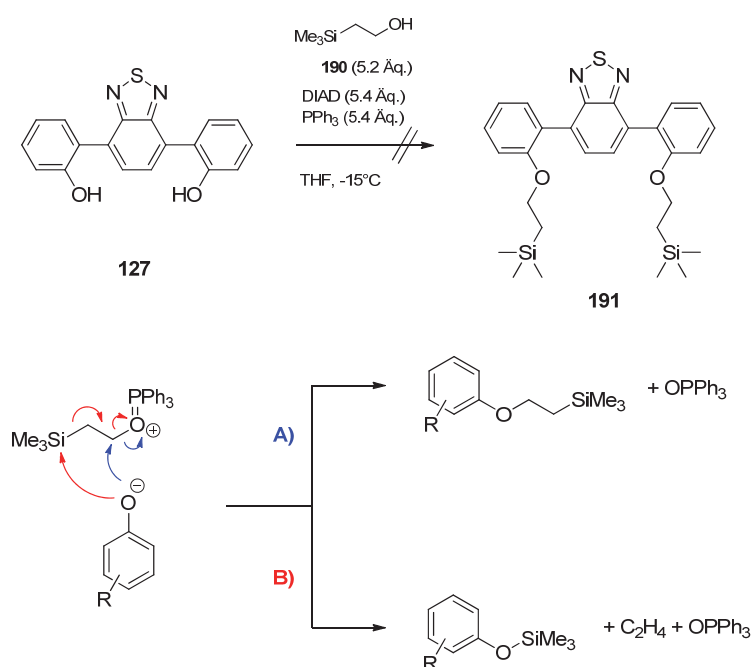
Trotz Variation der Bedingungen und insbesondere eingesetzter (Prä)katalysatoren wurden als Nebenprodukte immer dehalogenierte Verbindungen des Eduktes **96** in einem Anteil von ca. 10 % des eingesetzten Startmaterials beobachtet (nicht aufgelistet in Tabelle 3-6). Das Auftreten von Dehalogenierungsprodukten wird nach Literaturlage des allgemein anerkannten Mechanismus auf den eingesetzten Hexylrest zurückgeführt (Schema 3-10).<sup>[123]</sup> Nach der oxidativen Addition einer Pd<sup>0</sup>-Spezies in die Aryl-Br-Bindung und Transmetallierung entsteht eine Pd<sup>II</sup>-Spezies **186**, der zwei Reaktionskanäle offen stehen. Der Erste (Weg A) führt unter reduktiver Eliminierung und C-C-Bindungsknüpfung zum Produkt **178**, während der Zweite (Weg B) zunächst unter β-H-Eliminierung 1-Hexen **188** und eine Pd-Hydrid-Spezies **187** generiert. Die anschließende reduktive Eliminierung führt unter Freisetzung einer Pd<sup>0</sup>-Spezies und C-H-Bindungsknüpfung schließlich zur Bildung einer der beobachteten Dehalogenierungsprodukte **189**. Der Anteil an gebildeten Dehalogenierungsprodukten hängt natürlich von der Kinetik beider Reaktionspfade ab. Mit den hier eingesetzten (Prä)katalysatoren gelang es jedoch nicht die intermediäre Pd-Spezies **186** so zu beeinflussen, dass der Edukt **96** zerstörende Reaktionspfad B) nicht durchlaufen wird.



Schema 3-10: Mechanistische Vorstellung zur Entstehung dehalogenerter Nebenprodukte während der Kreuzkupplungsreaktion von Benzothiadiazol **96** mit Hexylmetallorganyle (OA = oxidative Addition, TM = Transmetallierung, RE = reduktive Eliminierung, β-HE = β-Hydrid-Eliminierung).



Nach der Synthese des unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Benzothiadiazols **179** (Schema 3-9, Seite 87) als Schlüsselverbindung und der Optimierung der Kreuzkupplungsreaktion mit dem Alkylsubstituenten wurden unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Kapitel 3.2 die Anforderungen an die einzuführende Schutzgruppe neu definiert. Sie sollte sterisch möglichst wenig anspruchsvoll und nach der Polymerisation unter milden Bedingungen wieder abspaltbar sein. Daher wurden die vorher verwendeten TIPS- (sterischer Anspruch) und Mesylatgruppe (Entschützung) als ungeeignet betrachtet. Neben der Benzyl- und der MOM-Schutzgruppe, deren Einführung in Schema 3-9 schon dokumentiert sind, wurde nach Literaturstudium die  $\beta$ -Trimethylsilylethylgruppe (TMSE) als weitere interessante Gruppe identifiziert. Ihre schlanke Form, sowie die potentielle Fluorid-induzierte Abspaltung unter Austritt von Ethylen passen in das Anforderungsprofil. Zur Einführung wurde nach Literaturvorschrift<sup>[124]</sup> zunächst am Testsubstrat Bisphenol **127** die Einführung der Schutzgruppe unter Mitsunobu-Bedingungen untersucht. Hier wurde jedoch unter den Reaktionsbedingungen schon eine starke Gasentwicklung beobachtet, und es konnte kein geschütztes Phenol **191** isoliert werden (Schema 3-11).



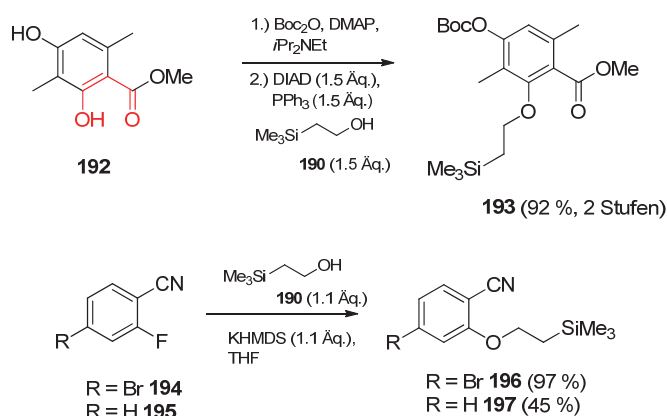
Schema 3-11: Versuchte Einführung der  $\beta$ -Trimethylsilylethylgruppe am Testsubstrat **127** (oben) und plausible Erklärung des Scheiterns der Reaktion gemäß Literatur<sup>[125]</sup> (unten).

Gemäß Literatur<sup>[125]</sup> besitzt der aktivierte Alkohol zwei elektrophile Stellen an denen das Phenolatnucleophil angreifen kann. Ein Angriff gemäß den blauen Elektronenschiebepfeilen

(Weg **A**) würde zum Produkt führen, der Angriff gemäß den roten Elektronenschiebepfeilen (Weg **B**), getrieben auch von der Oxophilie des Siliciumatoms, führt nur zur Zersetzung des  $\beta$ -Trimethylsilylethanol **190**.

Ein intensives Literaturstudium zum Schutz von Phenolen mit der TMSE-Gruppe führte im Wesentlichen zu drei Erkenntnissen:

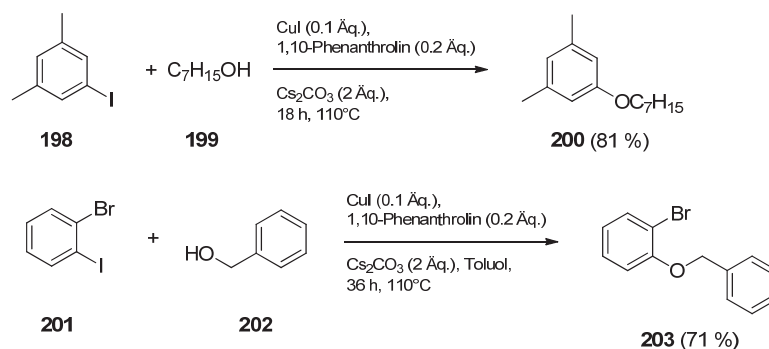
- 1) Die Ausbeuten mit denen die TMSE-Gruppe eingeführt wird, schwanken sehr stark über den kompletten Ausbeutebereich.
- 2) Substrate, an denen die Einführung mittels Mitsunobu-Reaktion mit hoher Ausbeute durchführbar ist, erinnern stark an vinyloge Carbonsäuren, z. B. Benzoesäuremethyl-ester **192** (vgl. Schema 3-12).<sup>[124]</sup>
- 3) Eine Alternative zur Einführung dieser Gruppe ist die nukleophile aromatische Substitution an geeignet substituierten Aromaten,<sup>[126]</sup> z. B. an den Benzylcyaniden **194** und **195** in Schema 3-12.



Schema 3-12: Bekannte Synthesemethoden zur Schützung von Phenolen mit der TMSE-Gruppe; oben: Mitsunobu-Reaktion (vinyloges Carbonsäurefragment **rot**),<sup>[124]</sup> unten: nukleophile aromatische Substitution.<sup>[126]</sup>

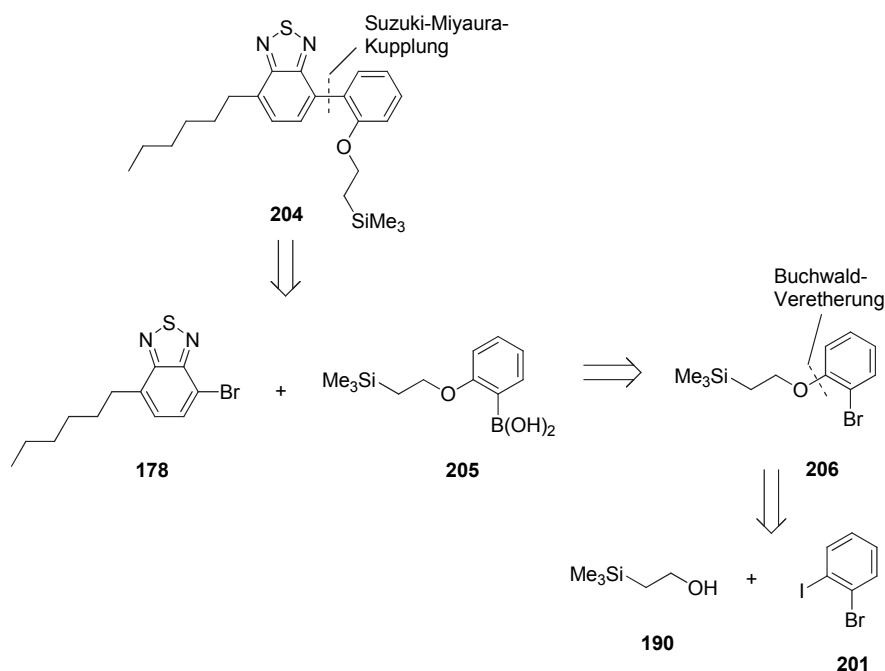
Bezogen auf die in dieser Arbeit vorliegende Substrate, Benzothiadiazol **127** bzw. **179**, ist eine Einführung mittels dieser Synthesemethoden nicht möglich. Inspiriert durch die nukleophile aromatische Substitution, wurde nach Synthesemethoden von Arylalkylethern gesucht, in denen der Alkohol die Rolle des Nukleophils einnimmt. Dadurch würde die Möglichkeit der Zersetzung von  $\beta$ -TMS-Ethanol **190** durch das Phenolatnukleophil wie in Schema 3-11 beschrieben, vermindert. Buchwald et al. beschreiben die Kupfer-katalysierte Synthese von Arylalkylethern aus den entsprechenden Aryliodiden und Alkoholen (Schema 3-13).<sup>[127]</sup> Diese wird entweder *neat* im Alkohol als Lösungsmittel oder bei teuren Alkoholen

in Toluol bei 110°C durchgeführt. Besonders interessant ist die Synthese des 1-Brom-2-benzyloxybenzols **203**, da dieses ein geschütztes Phenol mit einer Funktionalität in *ortho*-Position darstellt, die weitere Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht. Würde anstelle von Benzylalkohol **202**  $\beta$ -TMS-Ethanol **190** verwendet, so wäre ein wichtiger Baustein zur Synthese des entsprechend geschützten Benzothiadiazols realisiert.



Schema 3-13: Ausgewählte Beispiele für die Kupfer-katalysierte Synthese von Arylalkylethern nach Buchwald (oben: *neat*-Bedingungen, unten: in Toluol als Lösungsmittel).<sup>[127]</sup>

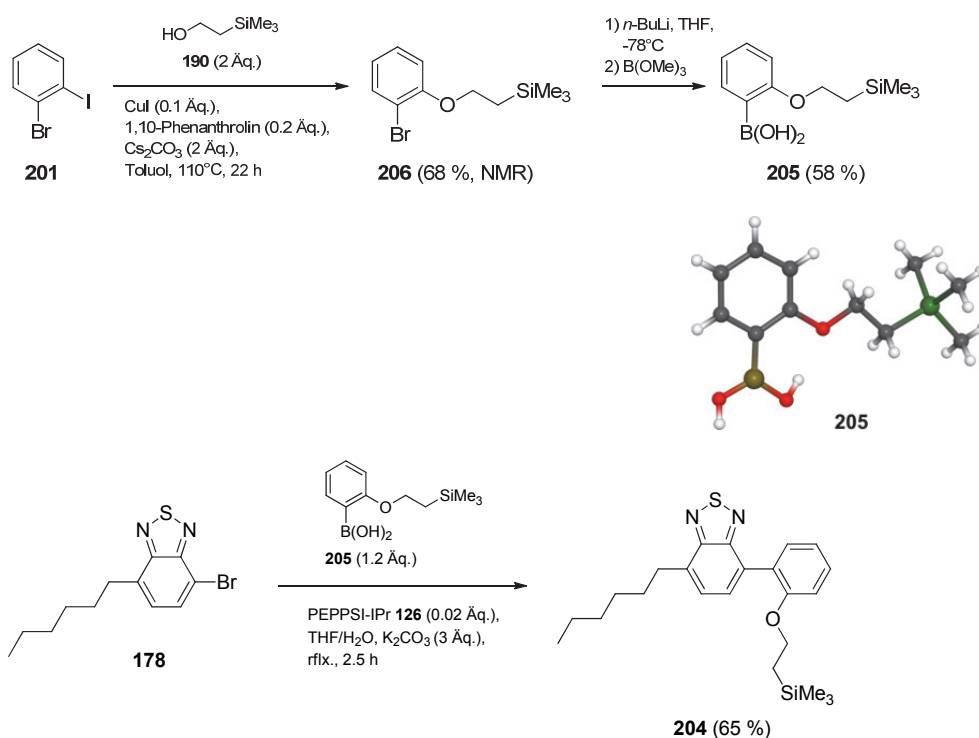
Die retrosynthetische Analyse des TMSE-geschützten Benzothiadiazols **204** unter Anwendung der eben vorgestellten Synthesemethode ist in Schema 3-14 abgebildet.



Schema 3-14: Retrosynthese des TMSE-geschützten Benzothiadiazols **204** unter Verwendung der Arylalkylethersynthese nach Buchwald.

Das Biarylmotiv sollte durch eine Suzuki-Miyaura-Reaktion, ganz analog zur bisherigen Einführung des Phenolsubstituenten (vgl. Schema 3-9, Seite 87), zugänglich sein. Als Edukte resultieren daher das bekannte Benzothiadiazol **178** und die Boronsäure **205**, die wiederum aus dem entsprechenden Bromphenolderivat **206** zugänglich sein sollte. Letzteres würde retrosynthetisch gemäß der Arylalkylethersynthese nach Buchwald<sup>[127]</sup> (vgl. Schema 3-13) zu  $\beta$ -TMS-Ethanol **190** und 2-Bromiodbenzol **201** als Edukten führen.

Tatsächlich ließ sich das unsymmetrisch substituierte, TMSE-geschützte Benzothiadiazol **204** auf diesem Weg synthetisieren (Schema 3-15).



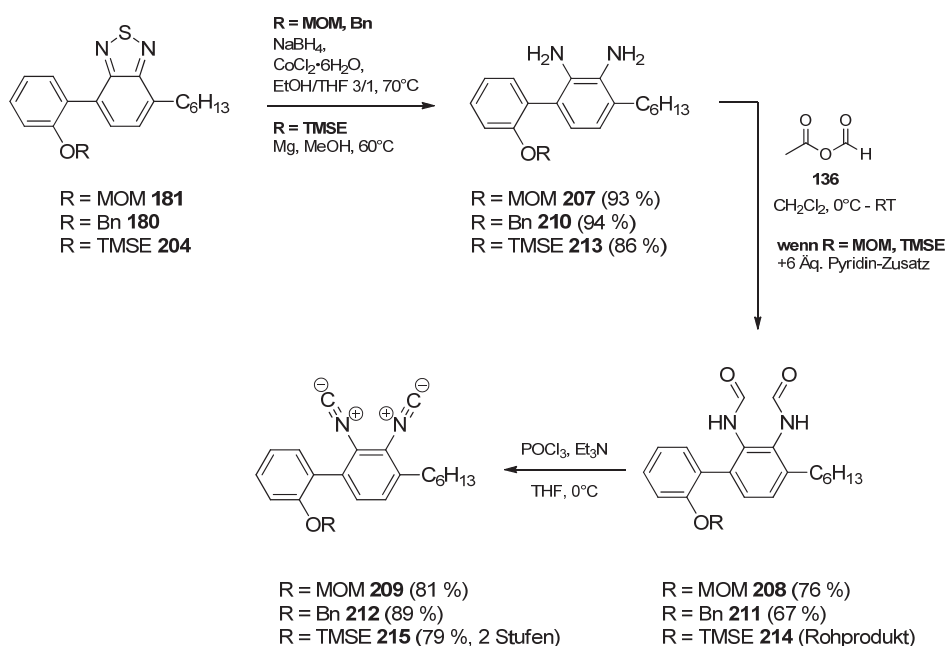
Schema 3-15: Synthese der TMSE-geschützten Boronsäure **205** (oben) und Suzuki-Kupplung zum TMSE-geschützten Benzothiadiazol **204** (unten); Kristallstruktur der Boronsäure **205**, ausgewählte Bindungslänge [Å]: C-B = 1.544.

Die Buchwaldveretherung von *o*-Iodobrombenzol **201** lieferte den Arylalkylether **206** in 68 % Ausbeute (NMR). Dieser war allerdings weder durch Destillation noch durch Chromatographie von nicht umgesetzten Edukt **201** abzutrennen. In einer weiteren Studie wurde versucht, durch Variation des Katalysatorsystems, der Reaktionsdauer und -temperatur vollständigen Umsatz zu erzielen, dies gelang aber nicht.<sup>[128]</sup> Als Faktoren wurden die *ortho*-Substitution des Aryliodids und die Aktivität des eingesetzten  $\beta$ -TMS-Ethanol **190** in der Veretherungsreaktion identifiziert. Das erhaltene Gemisch wurde trotzdem einem Halogen-

Metall-Austausch unterzogen, und nach Abfangen mit einem Borelektrophil konnte nach Aufarbeitung die Boronsäure **205** in 58 % Ausbeute isoliert werden. Bei der Kristallisation aus *n*-Hexan konnten Einkristalle erhalten werden, mit deren Hilfe die Struktur durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Die anschließende Suzuki-Kupplung lieferte das Benzothiadiazol **204** in 65 % Ausbeute, die aufgrund der Aufarbeitung definitiv die untere Grenze der Ausbeute darstellt.

### 3.3.3 Synthese unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide

Aus den unsymmetrisch substituierten Benzothiadiazolen **181**, **180** und **204** wurden durch reduktive Öffnung des Benzothiadiazolrings, Formylierung und Dehydratisierung des Bisformamids die entsprechenden Diisocyanide **209**, **212** und **215** synthetisiert (Schema 3-16).



Schema 3-16: Synthese der unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Diisocyanide **207**, **210** und **213**.

Bei dem TMSE-geschützten Benzothiadiazol **204** musste die Methode zur reduktiven Öffnung zum Diamin **213** angepasst werden, da unerklärlicherweise die Reduktion mit  $\text{NaBH}_4/\text{CoCl}_2$  wiederholt nur zu unvollständigem Umsatz führte. In der Gesamtschau aller Benzothiadiazole kann mittels Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung der

Iminkohlenstoffatome keine klare Grenze für elektronische Faktoren gefunden werden. Neto et al. berichten außerdem, dass vorrangig sterische Faktoren eine Adsorption des Substrats auf der CoB-Oberfläche und somit Aktivierung gegenüber einem Hydridtransfer erschweren.<sup>[129]</sup> Ein Wechsel des Mechanismus vom Hydridtransfer zur Reduktion durch Elektronentransfer<sup>[130]</sup> brachte hier schließlich den gewünschten vollständigen Umsatz, in dem mit Mg in MeOH umgesetzt wurde.

Ohne Probleme verlief die Formylierung, bei säurelabilen Gruppen in Gegenwart von Pyridin (vgl. Kapitel 3.2, Schema 3-4), und lieferte die Bisformamide **208**, **211**, **214** mit guten isolierten Ausbeuten bei quantitativer Rohausbeute. Die anschließende Dehydratisierung verlief mit sehr guter Ausbeute, was die Stabilität der phenolisch substituierten Monomere nochmals unterstreicht. Im IR-Spektrum wurde die Isocyanidschwingung bei  $\tilde{\nu}(\text{NC}) = 2118\text{-}2122\text{ cm}^{-1}$  in einem typischen Bereich für aromatische *ortho*-Diisocyanide beobachtet. Auch die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung fällt für alle drei Diisocyanide in einen engen Bereich, was aufgrund der Ähnlichkeit der Schutzgruppen nicht verwunderlich ist (zwei Signale jeweils in den Bereichen  $\delta(\text{NC}) = 172.41\text{-}172.62\text{ ppm}$  und  $\delta(\text{NC}) = 172.95\text{-}173.18\text{ ppm}$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen alle drei synthetisierten Diisocyanide **209**, **212** und **215** scharfe Signale, was auf keinerlei Rotationshinderung des 2,2'-substituierten Biarylfragmentes bei Raumtemperatur hindeutet. Das Diisocyanid **212** fiel als kristalliner Festkörper an, aus welchem Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnen werden konnten (Abbildung 3-12). Die MOM- und TMSE-geschützten Diisocyanide **209** und **215** wurden als Öle isoliert.

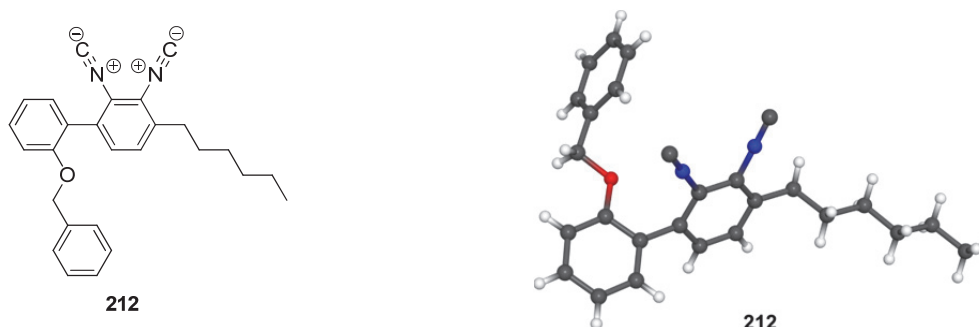


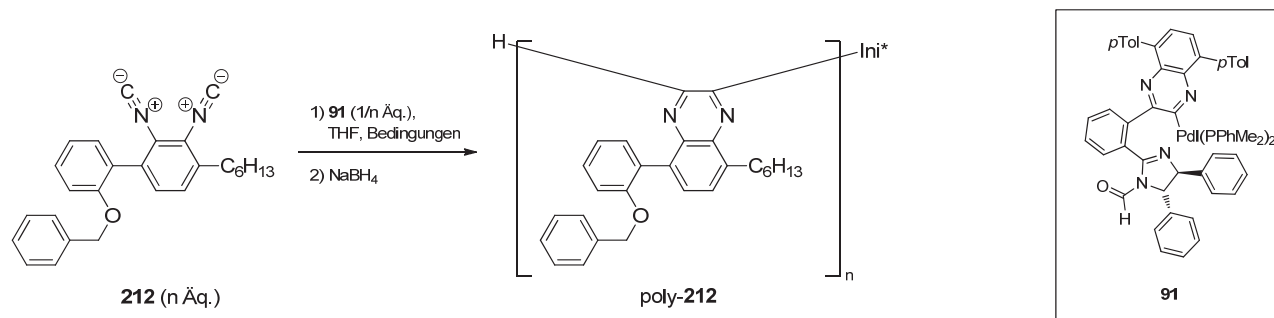
Abbildung 3-12: Kristallstruktur des Diisocyanids **212** (ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-N = 1.387 bzw. 1.393, N-C = 1.148 bzw. 1.150; ausgewählte Bindungswinkel [deg]: C-N-C = 177.2 bzw. 177.7).

---

### 3.3.4 Polymerisation unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide

Alle synthetisierten unsymmetrisch substituierten Diisocyanide **209**, **212** und **215** konnten erfolgreich mit den vorhandenen Pd-Initiatoren polymerisiert werden. Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse der Polymerisation des Benzyl-geschützten Monomers **212** dargestellt (Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7: Polymerisation des Benzyl-geschützten Diisocyanids **212**.



#	M/I <sup>[a,b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ [g mol <sup>-1</sup> ] <sup>[c,d]</sup>	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ] <sup>[f]</sup>	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>[g]</sup>	$g_{abs}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[h]</sup>
1	25/1	3 h MW <sup>[i]</sup>	97 <sup>[j]</sup>	7300	17	1.20	3826	6660	0.17
2	25/1	48 h RT	quant. <sup>[j]</sup>	5600	12	1.15	3191	4395	0.22
3	50/1	15 h MW <sup>[i]</sup>	65 <sup>[k]</sup>	12300	29	1.34	3440	6648	0.15
4	50/1	12 h MW <sup>[i]</sup>	80 <sup>[k]</sup>	13100	31	1.21	4405	8369	0.15
5	100/1	30 h MW <sup>[i,l]</sup>	38 <sup>[k]</sup>	20200	49	1.64	3717	6987	0.16

[a] Monomer **212**/Initiator **91**-Verhältnis; [b] Initiator **91** erzeugt durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** zu dem Gemisch **118/91**; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 351 nm; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 351 nm; [h] anisotroper Faktor @ 351 nm; [i] Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung; [j] Rohausbeute; [k] nach Umfällen aus MeOH; [l] unvollständiger Umsatz des Monomers.



In einem ersten Experiment konnten unter Einstrahlung von Mikrowellen 25 Äquivalente des Monomers **212** mit dem Pd-basierten Initiator **91** umgesetzt werden (Tabelle 3-7, #1). Die gleiche Umsetzung gelang bei RT in 48 h Reaktionsdauer (Tabelle 3-7, #2). Dieser erste Erfolg bestätigt das prinzipielle Bild des Mechanismus der Polymerisation in der Hinsicht, dass sterische Faktoren einen sehr dominanten Einfluss haben. Beide Polymere wiesen in der GPC-Analytik eine einigermaßen enge Molekulargewichtsverteilung auf, wobei der PDI des bei RT erhaltenen Polymers sogar noch etwas kleiner ist. Das aufgenommene CD-Spektrum zeigt einen recht ähnlichen Kurvenverlauf wie das des bekannten Polymers poly-**92**, nur mit deutlich geringerer Intensität. Es ist in Abbildung 3-13 (durchgezogene Linie), um den Faktor 5 skaliert, mit einem repräsentativen CD-Spektrum des Polymers poly-**92** abgebildet. Bei ca. 300 nm ist ein Minimum zu erkennen, welches zu dem negativen Cotton-Effekt bei ca. 275 nm gehört. Das Maximum bei 351 nm des positiven Cotton-Effekts ist sehr viel schwächer ausgeprägt als der des unsubstituierten Polychinoxalins poly-**92**. Der recht ähnliche Kurvenverlauf (vgl. auch mit Polymer poly-**95** Abbildung 3-6, Seite 70) deutet an, dass der Initiator **91** auch bei den unsymmetrisch substituierten Diisocyaniden eine (*P*)-Helix induziert. Die Bestimmung der Gangselektivität nach Sugimoto et al. ist allerdings nicht möglich, zumal ein Standard als Referenz fehlt.

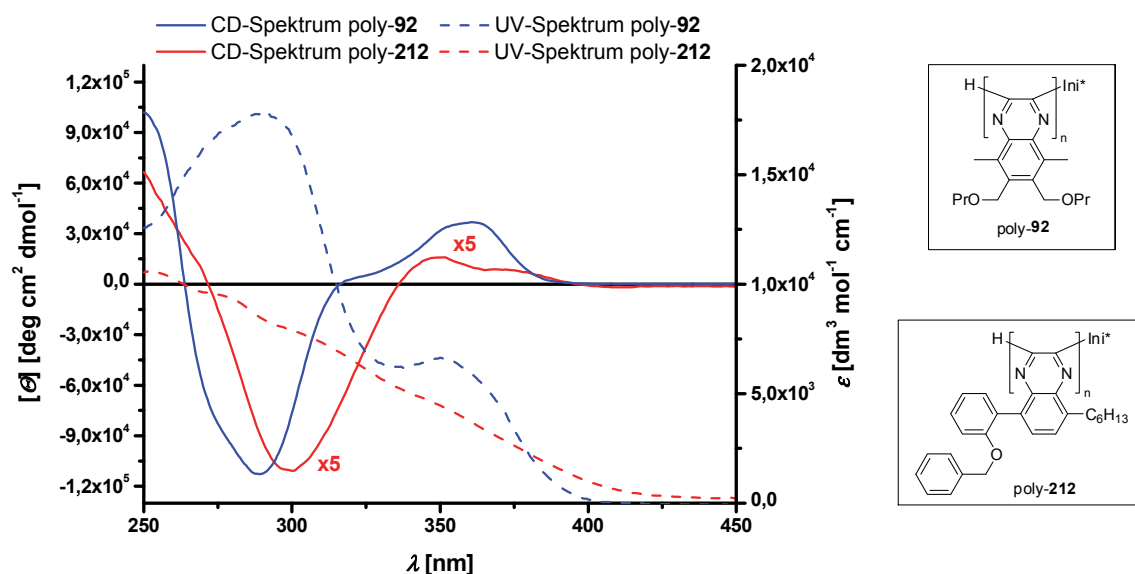


Abbildung 3-13: CD- (durchgezogene Linie) und UV-Spektrum (gestrichelte Linie) der Polymere poly-**92** (blau, 2,01 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>, 82 %se) und poly-**212** (rot, 10 mg/250 mL CHCl<sub>3</sub>; CD-Spektrum skaliert x5).

Auch im UV-Spektrum (gestrichelte Linie) wird ein Unterschied deutlich: Während bei Polymer poly-**92** zwei Banden bei 366 nm und 290 nm klar zu erkennen sind, lässt sich für das neu synthetisierte Polymer poly-**212** keine klare Struktur erkennen. Dies sind alles Effekte, die auf den phenolischen Substituenten in der Wiederholungseinheit zurückzuführen sind. Phenole absorbieren in einem Wellenlängenbereich von 260 – 285 nm,<sup>[131]</sup> während Biaryle auch phenolisch substituierte 2,2'-Biaryle ein Absorptionsmaximum bei ca. 210 nm aufweisen.<sup>[132]</sup> Durch elektronenreiche Substituenten erfahren Chinoxaline in ihrer Absorption eine rot-Verschiebung.<sup>[133]</sup> Die zusätzlich eingebrachten Chromophore (Phenol- bzw. Biarylfragment) zu dem Chinoxalinrückgrat sorgen also dafür, dass insgesamt im UV-Spektrum keine klare Bandenstruktur mehr zu erkennen ist. Um trotzdem eine Möglichkeit zu haben, die chiroptischen Eigenschaften der unsymmetrisch substituierten Polychinoxaline zu vergleichen, wurde die Bande bei 351 nm im CD-Spektrum ausgewählt. Diese lässt sich noch klar erkennen, auch wenn der mögliche Anteil von  $\pi^* \leftarrow \pi$ - und  $\pi^* \leftarrow n$ -Übergängen unbekannt ist. Es wurde kein Versuch unternommen, anhand dieser Bande eine Aussage über die absolute Gangselektivität zu treffen, sondern sie sollte lediglich als Anhaltspunkt für den Vergleich von Polychinoxalinen mit konstitutionell gleicher Wiederholungseinheit dienen. Hierzu wurde, um den möglichen Effekt einer fehlerbehafteten Einwaage zu minimieren, der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  für die genannte Wellenlänge bestimmt.

Nach dieser ersten Analyse eines UV- und CD-Spektrums unsymmetrisch substituierter Polychinoxaline konnten die weiteren synthetisierten Polymere poly-**212** (Tabelle 3-7) bezüglich ihrer Gangselektivität verglichen werden. Der etwas größere anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  des Polymeres poly-**212** durch Polymerisation bei RT (#2) ist ein Indiz dafür, dass die Polymerisation in der Mikrowelle (#1) mit schlechterer Gangselektivität verlaufen ist. In weiteren Experimenten (Tabelle 3-7, #3 bis #5) wurde versucht, durch Variation des Monomer/Initiator-Verhältnisses eine Obergrenze der synthetisierbaren Kettenlänge zu finden. Während Ansätze mit 50 Äquivalenten Monomer **212** in 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung zu vollständigem Umsatz geführt werden konnten (#3, #4), wurden 100 Äquivalente bei doppelter Reaktionszeit nicht verbraucht (#5). Die deutlich geringere isolierte Ausbeute und der größere PDI des Polymers legen zudem den Schluss nahe, dass unter den Bedingungen in der Mikrowelle eine lebende Polymerisation nach einer gewissen Zeitspanne nicht mehr gegeben war. Der Vergleich der aufgenommenen CD-Spektren (Abbildung 3-14) aus allen Experimenten, insbesondere des anisotropen Faktors (Abbildung 3-15), verdeutlicht, dass die Gangselektivität der Polymerisation unter

Mikrowelleneinstrahlung unabhängig von dem eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnis war. Aufgrund der Probleme bei der Entschützung von poly-**212** (vgl. Kapitel 3.3.5) wurden mit dem Monomer **212** keine weiteren Polymerisationsversuche unternommen.

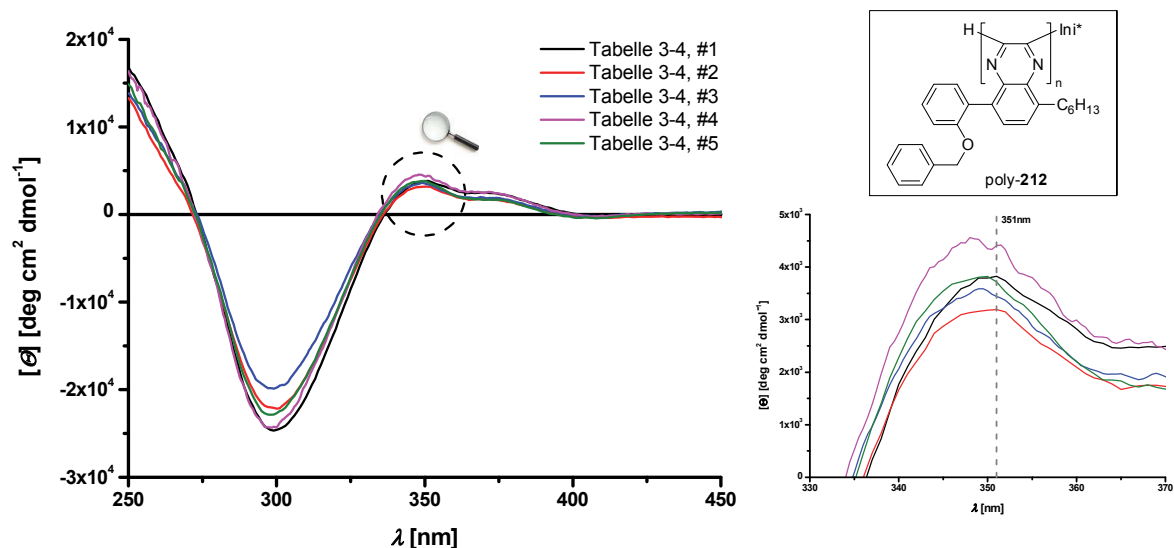


Abbildung 3-14: CD-Spektren der Polymere aus Tabelle 3-7 des Benzyl-geschützten Diisocyanids **212** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenlänge an der die Polymere in ihren chiroptischen Eigenschaften verglichen wurden.

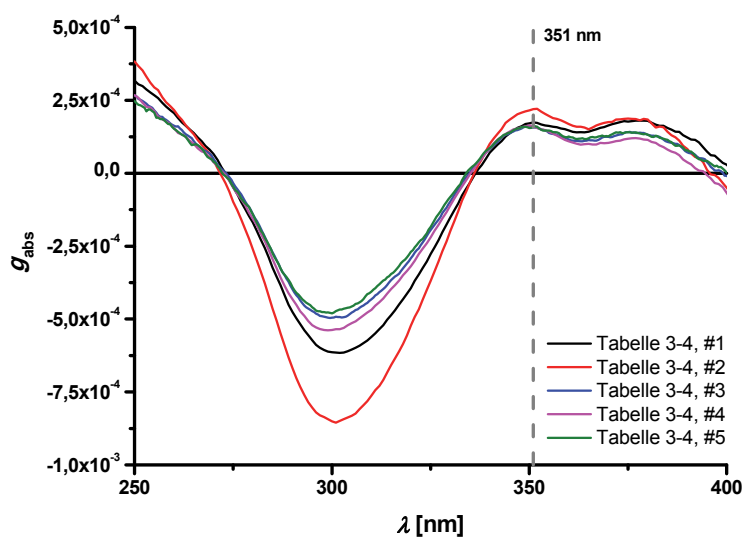


Abbildung 3-15: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-**212** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die gestrichelte Linie bezeichnet die Wellenlänge an der die Polymere in ihren chiroptischen Eigenschaften verglichen wurden.

Eine ausgewählte Polymerprobe (Tabelle 3-7, #4) wurde auf die thermische Stabilität der helikalen Überstruktur untersucht. Durch Aufnahme temperaturabhängiger CD-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  (Abbildung 3-16) konnte jedoch nur eine leichte Veränderung der Bande bei 297 nm beobachtet werden, die zudem noch voll reversibel war. Damit bestätigt sich die in der Literatur beschriebene extrem gute thermische Stabilität, genauer die hohe Helixinversionsbarriere der Polychinoxaline, auch für diese auf unsymmetrisch substituierten Monomeren basierenden Polymere. Selbst mehrtägiges Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  in Benzol führte kaum zu einer Veränderung im CD-Spektrum.

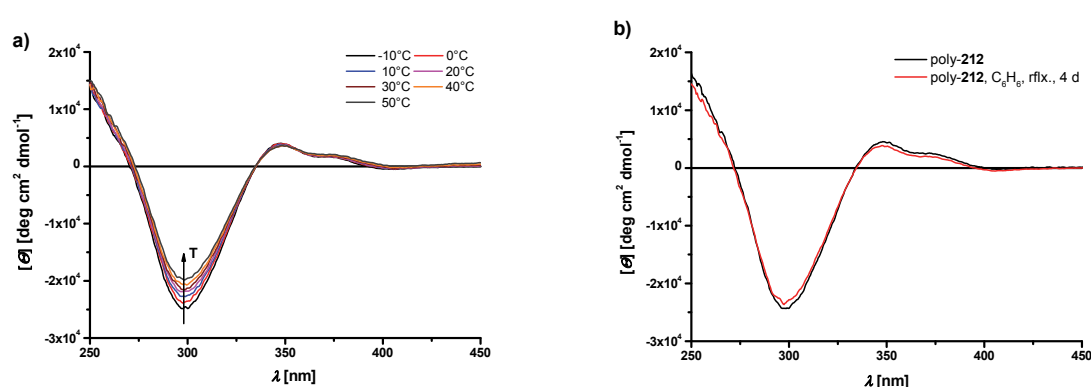
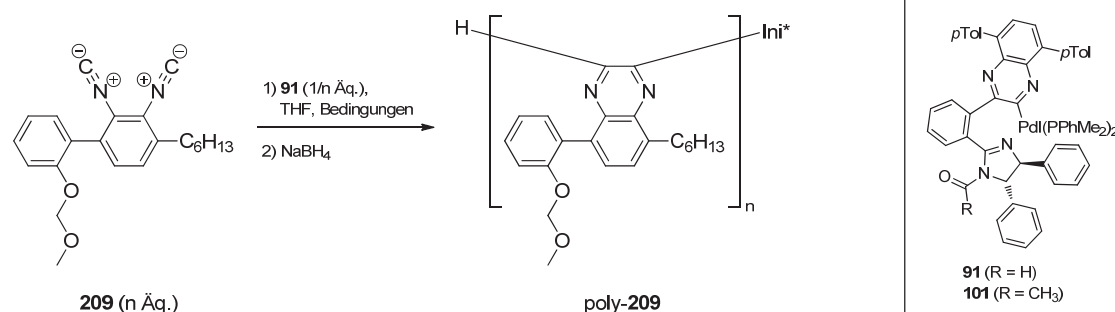


Abbildung 3-16: a) Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly-**212** (Tabelle 3-7, #4, 4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ); b) CD-Spektren vor (schwarz) und nach (rot) dem Erhitzen in Benzol für vier Tage.

In Tabelle 3-8 sind die Ergebnisse der Polymerisation des MOM-geschützten Monomers **209** zusammengefasst. Sie sind untergliedert in Polymerisationen unter Mikrowelleneinstrahlung, welche zuerst besprochen werden und Polymerisationen bei RT, die im Anschluss daran behandelt werden.

Tabelle 3-8: Polymerisation des MOM-geschützten Diisocyanids **209**.



#	M/I <sup>[a,b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	<i>M<sub>p</sub></i> [g mol <sup>-1</sup> ] <sup>[c,d]</sup>	DP	PDI <sup>[e]</sup>	[ $\theta$ ] [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ] <sup>[f]</sup>	$\epsilon$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ] <sup>[g]</sup>	<i>g<sub>abs</sub></i> [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[h]</sup>
1	40/1	2 h MW, 12 h RT	64 <sup>[j]</sup>	8100	21	1.19	3797	6363	0.18
2	100/1	12 h MW <sup>[j]</sup>	69 <sup>[j]</sup>	50300	142	1.30	2202	7698	0.08
3	150/1	12 h MW <sup>[j]</sup>	62 <sup>[j]</sup>	86900	247	1.33	2386	8439	0.08
4	40/1	69 h RT	56 <sup>[j]</sup>	12700	34	1.14	6240	7235	0.26
5	40/1	40 h RT	87 <sup>[k]</sup>	10200	27	1.09	5471	6814	0.24
6	40/1	75 h RT	84 <sup>[j]</sup>	8100	21	1.10	6804	7583	0.27
7	40/1	111 h RT	56 <sup>[j]</sup>	24400	68	1.11	5405	7424	0.22
8	60/1	111 h RT	54 <sup>[j]</sup>	22200	62	1.16	5373	7629	0.21
9	80/1	93 h RT	77 <sup>[j]</sup>	33300	93	1.14	4696	7417	0.19
10	120/1	14 d RT <sup>[l]</sup>	68 <sup>[j]</sup>	53700	152	1.40	3978	6842	0.17
11	20/1 <sup>[m]</sup>	18 h RT	66 <sup>[k]</sup>	4800	12	1.15	7606	8550	0.27

[a] Monomer **209**/Initiator **91**-Verhältnis; [b] Initiator **91** erzeugt durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** zu dem Gemisch **118/91**; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e] *M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>*; [f] molare Elliptizität @ 347 nm; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 347 nm; [h] anisotroper Faktor @ 347 nm; [i] Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung; [j] nach Umfällen aus MeOH; [k] nach präparativer GPC; [l] unvollständiger Umsatz des Monomers; [m] Initiator **101** wurde eingesetzt.

---

In analoger Vorgehensweise zu dem Benzyl-geschützten Monomer **212** wurde auch das MOM-geschützte Monomer **209** zunächst in der beschleunigt ablaufenden Polymerisation unter Mikrowelleneinstrahlung eingesetzt (Tabelle 3-8, #1 bis #3). Es konnten 40, 100 und sogar 150 Äquivalente des Monomers **209** in annehmbaren Reaktionszeiten umgesetzt und mit akzeptablen Ausbeuten nach Umfällen aus MeOH isoliert werden. Per GPC-Analytik konnte nicht das eingesetzte Monomer/Initiator-Verhältnis aus der gemessenen Kettenlänge abgeleitet werden. Dies kann an den unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina zwischen dem zur Kalibrierung benutzten Polystyrol-Standard und den untersuchten Polychinoxalinen liegen. Eine deutliche Zunahme im Molekulargewicht bei steigendem Monomer/Initiator-Verhältnis indiziert aber, dass sukzessive Monomer eingebaut wurde und die Polymerisation ständig lebend war. Allerdings ist zu verzeichnen, dass der PDI bei größerem Monomeranteil und damit längeren Reaktionszeiten auch größer wird.

In Abbildung 3-17 sind die CD-Spektren und in Abbildung 3-18 ist der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  der Polymere poly-**209** abgebildet. Auffällig ist, dass bei dem kürzeren Polymer (#1, Tabelle 3-8) die Gangselektivität wesentlich besser war als bei den beiden Polymeren mit größeren Kettenlängen (#2, #3), die wiederum einen identischen anisotropen Faktor bei 347 nm aufweisen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Suginome et al. bei der Polymerisation des Bismethyl-substituierten Monomers **92** (vgl. Schema 2-22). Allerdings ist dabei das Monomer/Initiator-Verhältnis wesentlich größer. Die Bande zum qualitativen Vergleich der Gangselektivität bei 347 nm wurde analog zu den bei dem Benzyl-geschützten Polymer poly-**212** diskutierten Kriterien ausgewählt (siehe Seite 100).

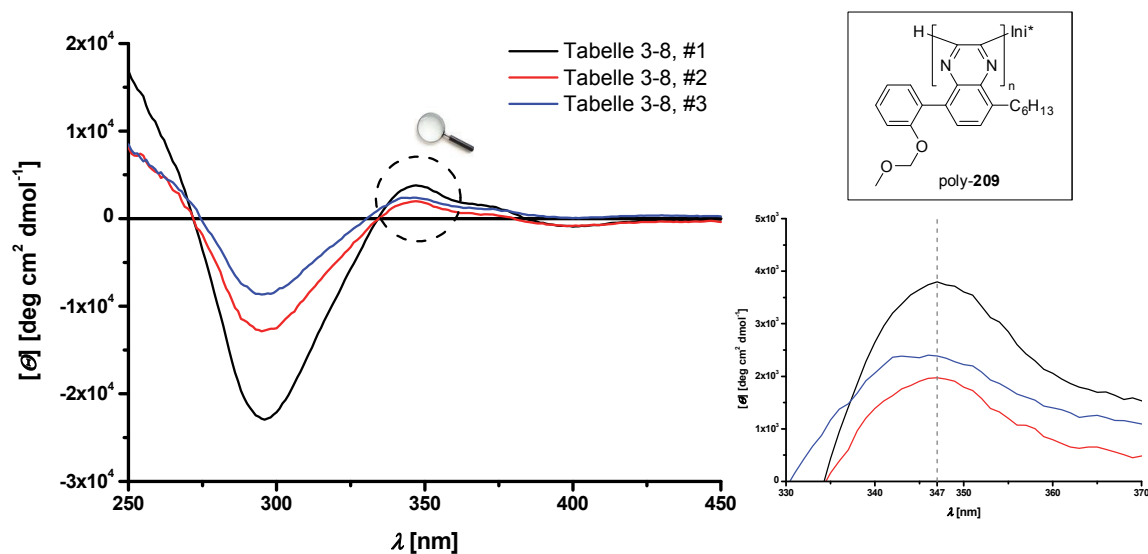


Abbildung 3-17: CD-Spektren der Polymere poly-**209**, die unter Einstrahlung von Mikrowellen erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

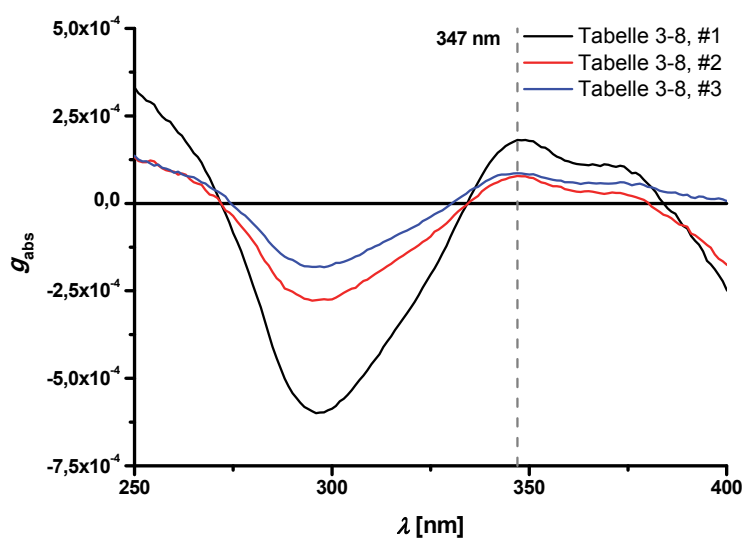


Abbildung 3-18: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-**209**, die unter Einstrahlung von Mikrowellenstrahlung erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

Im Anschluss wurde die Polymerisation bei RT untersucht. Es wurde eine Serie von vier Ansätzen mit einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 40/1 durchgeführt (Tabelle 3-8, #4 bis #7). Bis auf eine Ausnahme (Eintrag #7) wurden Polymere poly-**209** in guter Ausbeute, engen Molekulargewichtsverteilungen ( $\text{PDI} \approx 1.1$ ) und fast identischen Gangselektivitäten

( $g_{\text{abs}} = 0.24 - 0.27$ , CD-Spektren Abbildung 3-19, anisotroper Faktor Abbildung 3-20) erhalten. Alle Werte, die zur Charakterisierung der Polymere poly-**209**<sub>40/1</sub> herangezogen wurden, sind von besserer Güte als die des Polymers, welches unter Mikrowelleneinstrahlung erhalten wurde (vgl. #1). Im Falle der Ausnahme (#7) wurde ein Polymer mit längerer Kette und etwas niedriger Gangselektivität isoliert, welches aufgrund seiner Charakteristika einem Ansatz Monomer/Initiator = 60/1 entspricht. Ein experimenteller Fehler, der zum Absterben eines Teils des lebenden Kettenendes oder eine zu hohe Dosierung des Monomers konnten in der Retrospektive leider nicht ausgeschlossen werden.

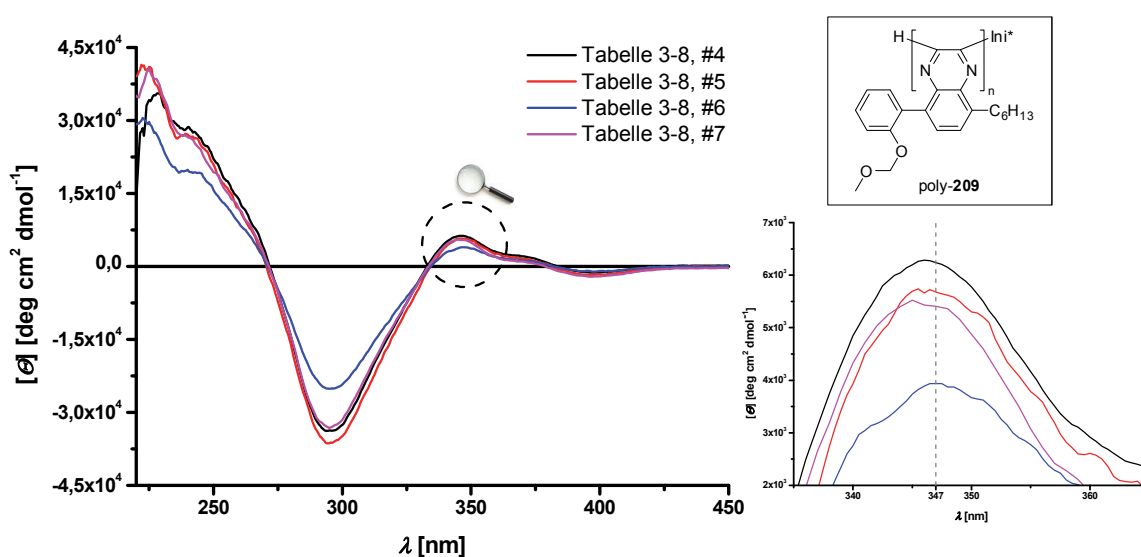


Abbildung 3-19: CD-Spektren der Polymere poly-**209**, die durch Polymerisation von 40 Äquivalenten **209** bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

Des Weiteren wurden verschiedene Versuche durchgeführt bei denen das Monomer/Initiator-Verhältnis sukzessive um 20 Äquivalente erhöht wurde (60/1, #8 bis 120/1, #10), um so die Grenze der lebenden Polymerisation dieses Monomers auszuloten. Bis 80 Äquivalente Monomer lässt sich noch vollständiger Umsatz beobachten, bei 120 Äquivalenten nicht mehr. Die isolierten Polymere poly-**209** zeigten eine etwas breitere Molekulargewichtsverteilung (#8, #9) während bei unvollständigem Umsatz der PDI deutlich größer ist. Das deutet wieder daraufhin, dass ab einem gewissen Zeitpunkt eine lebende Polymerisation nicht mehr stattfand.



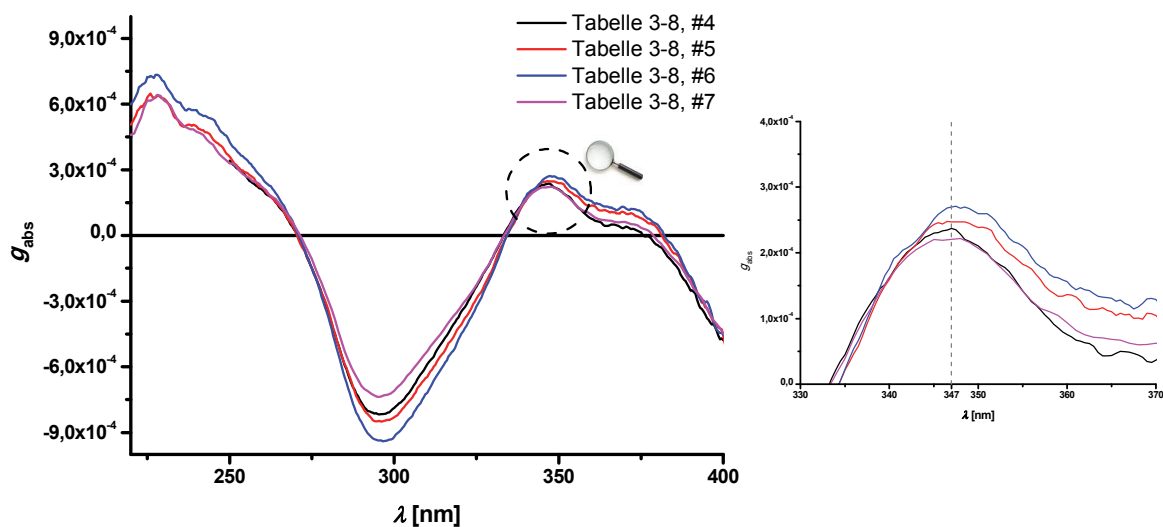


Abbildung 3-20: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-**209**, die durch Polymerisation von 40 Äquivalenten **209** bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

Auch ist erneut zu bemerken, dass die Gangselektivität mit zunehmender Kettenlänge langsam schlechter wird. Dieser Effekt war schon bei der Polymerisation unter Mikrowelleneinstrahlung des Monomers **209** und bei der Polymerisation des Bismethyl-substituierten Monomers **92** (vgl. Tabelle 3-3, Seite 73 und Schema 2-22, Seite 41) aufgefallen. Für jedes neu einzubauende Monomer ist die Situation am Pd-Zentrum zunächst gleich. Ob zu Beginn der Polymerisation oder während des Kettenwachstums befindet es sich in einem helikal präorganisierten Abschnitt. Diese Konformation wird zu Beginn der Reaktion durch die Koordination eines Stickstoffatoms aus dem Dihydroimidazolrest und im Verlauf durch Koordination der vorletzten Chinoxalinwiederholungseinheit stabilisiert (vgl. Abbildung 2-7, Seite 36 und Schema 2-32 und Text auf Seite 49). Je länger die Polymerkette wird, umso schlechter wird anscheinend die Selbstreproduktion der eben beschriebenen Situation, einhergehend mit einem Verlust an Gangselektivität. Ob hier ein regionunregulärer Einbau eines unsymmetrisch substituierten Diisocyanids eine Rolle spielt bzw. welche Faktoren bei dem Bismethyl-substituierten Monomer **92** verantwortlich für den Rückgang der Gangselektivität sind, ist momentan ungeklärt.

Den Abschluss dieser Experimentreihe bildet die Polymerisation von 20 Äquivalenten Monomer **209** mit dem acylierten Initiator **101** (Tabelle 3-8, #11). Das isolierte Polymer entspricht in seinen analytischen Daten den vorher diskutierten Polymeren poly-**209**, die aus

den 40/1-Ansätzen resultierten. Es ließ sich somit kein Unterschied in der Qualität dieses Initiators gegenüber den bisher verwendeten feststellen.

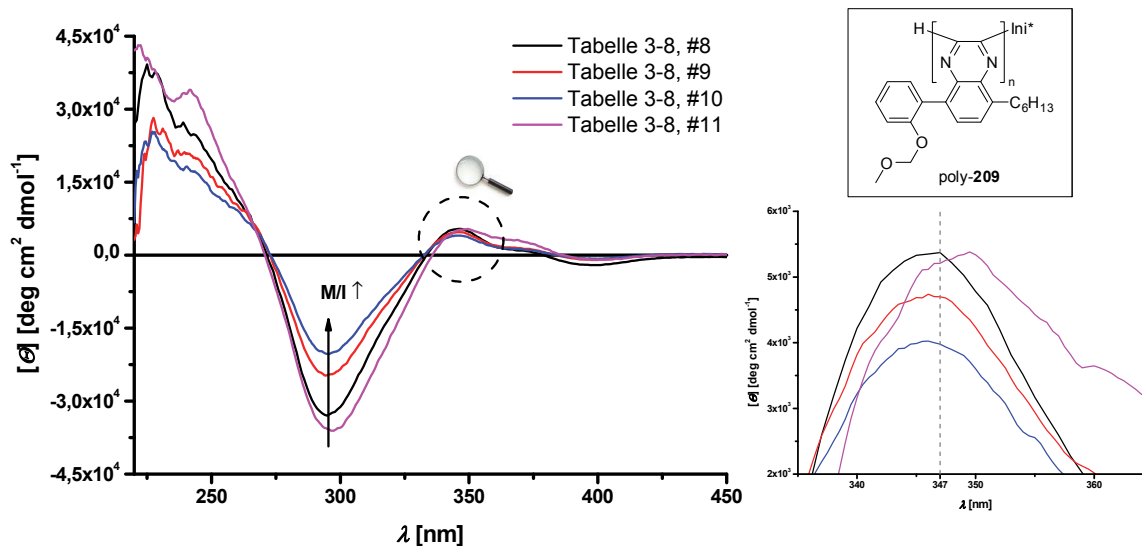


Abbildung 3-21: CD-Spektren der Polymere poly-**209**, die durch Polymerisation mit variablem Monomer/Initiator-Verhältnis bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

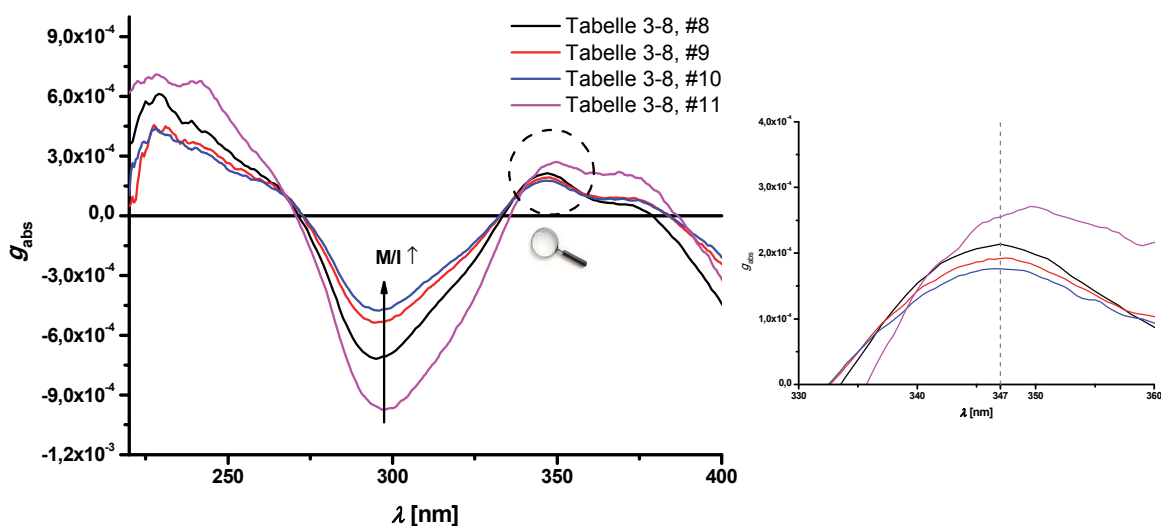


Abbildung 3-22: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-**209**, die durch Polymerisation mit variablem Monomer/Initiator-Verhältnis bei Raumtemperatur erhalten wurden (Lösungsmittel MTBE). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

Zur Verifizierung der Stabilität der helikalen Überstruktur des Polymers poly-**209** wurde eine ausgewählte Probe (Tabelle 3-8, #1) der Messung temperaturabhängiger CD-Spektren unterzogen (Abbildung 3-23). Es ließ sich allerdings nur eine reversible Veränderung der Bande bei ca. 297 nm feststellen, was als Indiz für das Vorliegen eines Polymers mit statischer Helix bzw. hoher Inversionsbarriere gewertet werden kann.

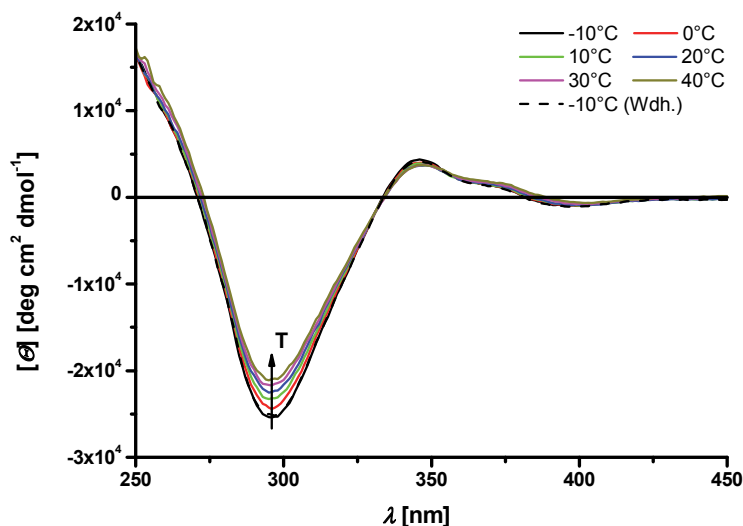
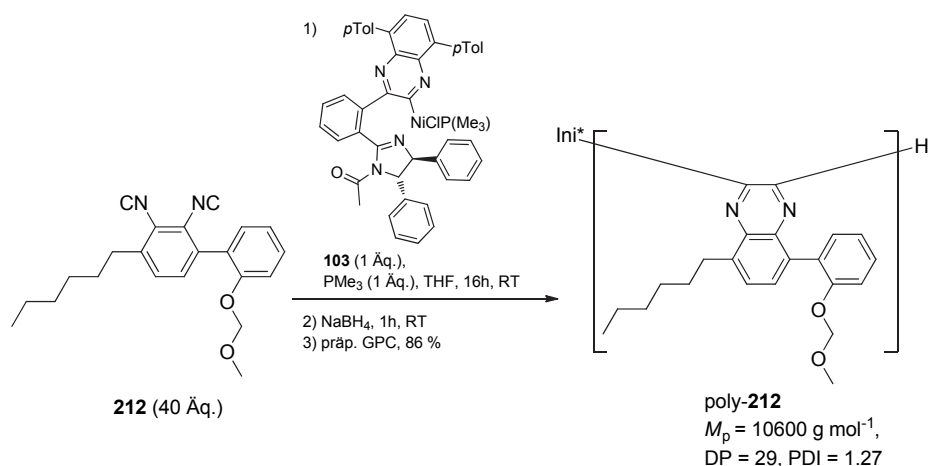


Abbildung 3-23: Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly-**209** (Tabelle 3-8, #1, 3.5 mg/100 mL MTBE).

Die Polymerisation des Diisocyanids **209** wurde zu Vergleichszwecken noch mit dem sehr aktiven Ni-basierten Initiator **103** durchgeführt (vgl. auch Kapitel 3.1). Zur quantitativen Umsetzung von 40 Äquivalenten des Diisocyanids **209** benötigte dieser Initiator etwa 16 h. Das ist nur ungefähr ein Drittel der Zeit, die die strukturanalogen Pd-Komplexe benötigen. Die Ausbeute ist mit 86 % nach präparativer GPC vergleichbar, die erreichte Molmasse entspricht ebenfalls den mit den Pd-Komplexen erzielten Kettenlängen. Der PDI ist etwas größer, was auf eine etwas uneinheitlichere Polymerisationsreaktion zurückschließen lässt. Aus den CD- und UV-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 3-24) wird der anisotrope Faktor bei 347 nm für dieses Polymer zu  $g_{\text{abs}} = 0.06 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Dieser Wert entspricht ca. 25 % des Wertes, der bei gleichem Ansatz mit den Pd-Initiatoren erzielt worden ist. Es lässt sich an diesem Punkt festhalten, dass die Polymerisation mit dem Ni-Initiator **103** zwar sehr viel schneller verläuft, die Gangselektivität aber darunter leidet. Möglicherweise findet durch die schneller ablaufende Polymerisation kein regioregulärer Einbau des unsymmetrisch substituierten Monomers wie im Falle der Pd-basierten Initiatoren statt.

Suginome et al. verwenden, wenn sie ein unsymmetrisch substituiertes Monomer mit dem Ni-Initiator **103** polymerisieren, zusätzlich ein chirales Comonomer im großen Überschuss als *sergeant*, um eine gute Gangselektivität zu erreichen (vgl. Kapitel 2.4.2, Schema 2-28, Seite 45 und Schema 2-30, Seite 47).



Schema 3-17: Polymerisation des Diisocyanids **209** mit dem Ni-basierten Initiator **103**.

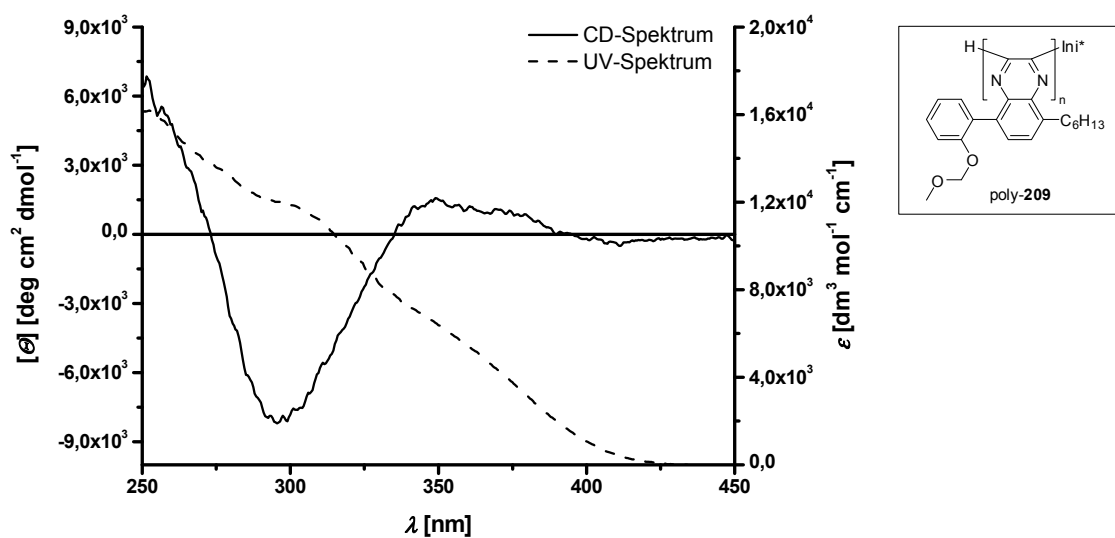
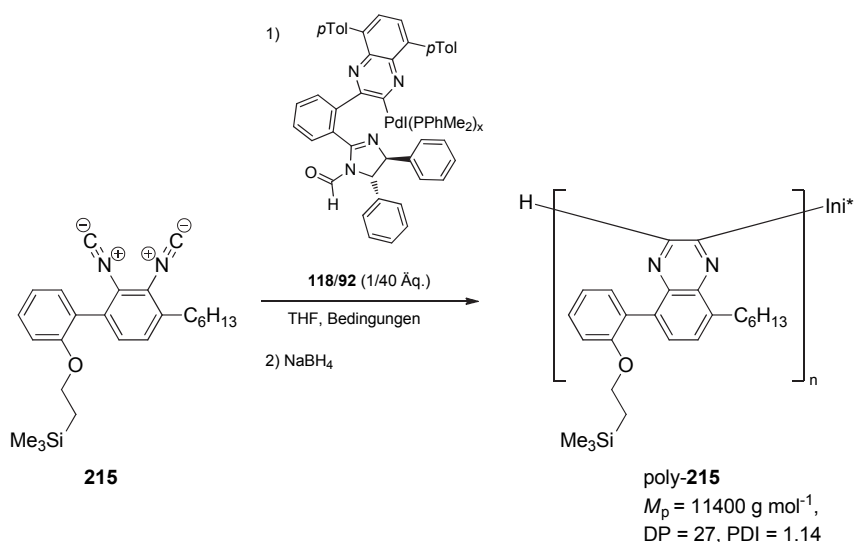


Abbildung 3-24: CD- und UV-Spektrum von poly-**209** erhalten mit dem Ni-basierten Initiator **103** (1.70 mg/100mL  $\text{CHCl}_3$ ). Das Maximum der CD-Kurve ist bei 347 nm mit einer gestrichelten Linie markiert.



Schema 3-18: Polymerisation des TMSE-geschützten Diisocyanids **215** mit dem Initiator-gemisch **118/91**.

Die Polymerisation des Diisocyanids **215** wurde in sechs Tagen bei RT durchgeführt. Das Polymer wurde in quantitativer Rohausbeute isoliert, eine weitere Aufreinigung durch Umfällen aus MeOH scheiterte jedoch an der guten Löslichkeit des Polymers poly-**215**. Daher wurde nur ein Teil durch präparative GPC aufgereinigt und diese Probe dann für die CD- und UV-spektroskopischen Untersuchungen benutzt. Diese Daten sind direkt bei den entsprechenden Spektren in Abbildung 3-25 abgebildet. Aus den CD- und UV-spektroskopischen Untersuchungen wurde der anisotrope Faktor bei 347 nm für dieses Polymer zu  $g_{\text{abs}} = 0.20 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Der Vergleich mit den CD-Spektren der analog Benzyl- bzw. MOM-geschützten Polymere poly-**212** und poly-**209** legt den Schluss nahe, dass auch in diesem Fall mit vergleichbarer Gangselektivität ein (*P*)-helikales Polychinoxalin erhalten wurde.

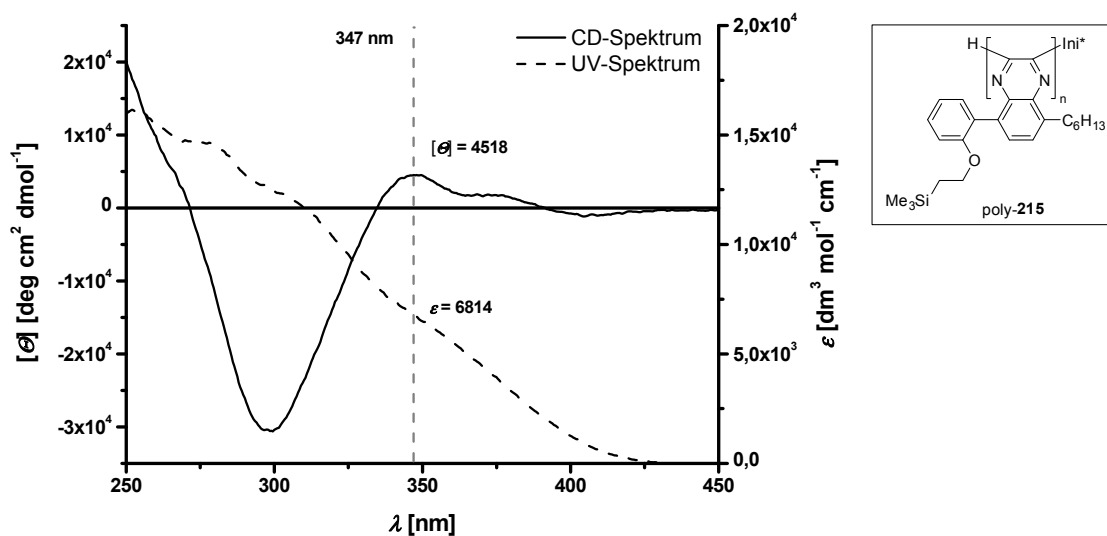


Abbildung 3-25: CD- und UV-Spektrum von poly-**215** (1.90 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>). Das Maximum der CD-Kurve ist bei 347 nm mit einer gestrichelten Linie markiert.

### 3.3.5 Entschützung unsymmetrisch substituierter, phenolhaltiger Diisocyanide

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der unsymmetrisch substituierten Polychinoxaline war die Entschützung der phenolischen Funktion am Polymer nötig. Für das Benzyl-geschützte Polymer poly-**212** konnte trotz Einsatz verschiedener Bedingungen (Pd/C mit variierenden Drücken von H<sub>2</sub>,<sup>[134]</sup> Pd(OH)<sub>2</sub>/C,<sup>[135]</sup> BCl<sub>3</sub><sup>[136]</sup> und TMS-I<sup>[136-137]</sup> keine Entschützung mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden. Auch für das Trimethylsilylethyl-geschützte Polymer poly-**215** wurde keine Entschützung beobachtet (TFA,<sup>[138]</sup> HF/Pyridin,<sup>[139]</sup> TBAF,<sup>[140]</sup> TBAT<sup>[141]</sup>).

Nachdem für das MOM-geschützte Polymer poly-**209** zunächst die saure Entschützung durch TFA in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[60]</sup> ebenfalls versagte, gelang schließlich die Entschützung mit 6 M HCl in THF bei erhöhter Temperatur (Tabelle 3-9, #1 bis #3). Diese wurde durch das Verschwinden der Signale der Methylenprotonen der MOM-Gruppe bei  $\delta = 4.9$  ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und der Beobachtung einer breiten Bande bei  $\tilde{\nu} = 3396$  cm<sup>-1</sup> für die charakteristische OH-Schwingung im IR-Spektrum verifiziert. Das entschützte Polymer ist nach GPC-Analytik annähernd identisch mit dem eingesetzten Material, wie der Vergleich der berechneten Kettenlängen zeigt. Beim Vergleich der chiroptischen Eigenschaften fällt jedoch auf, dass die

Cotton-Effekte im entschützten Polymer weniger intensiv sind als im Eduktpolymer (Abbildung 3-26). Zusätzlich tritt ein neues Minimum bei 378.5 nm auf, und insgesamt kann eine bathochrome Verschiebung aller Banden registriert werden. So verschiebt sich z. B. das Maximum des Polymers poly-**209** von 347 nm nach 351 nm. Das UV-Spektrum des entschützten Polymers poly-**209**<sup>OH</sup> ist auch intensitätsschwächer. Über die Verringerung der Intensität und die bathochrome Verschiebung von Banden im UV-Spektrum in Alkoxy-substituierten Derivaten wird in der Literatur berichtet.<sup>[142]</sup> Einhergehend mit der Intensitätsabnahme fällt auch der Wert für den anisotropen Faktor z. B. in Tabelle 3-9, #1 von  $g_{\text{abs}} = 0.19 \cdot 10^{-3}$  auf  $g_{\text{abs}} = 0.086 \cdot 10^{-3}$ , was etwa 45 % des ursprünglichen Wertes darstellt. Dies kann natürlich ein Materialcharakteristikum sein oder eventuell auch auf eine partielle Racemisierung der Helix zurückgeführt werden. Chinoxaline mit einem  $\text{pK}_{\text{aH}} = 0.56$ <sup>[143]</sup> können durchaus von HCl ( $\text{pK}_{\text{a}} = -7$ ) protoniert werden. Durch Ladungsabstoßung in dem so zwischenzeitlich vorliegenden Polyelektrolyten kann eine Aufwindung der helikalen Überstruktur und somit Racemisierung gegeben sein. Weniger Äquivalente an HCl (Tabelle 3-9, #2) ergaben eine Verringerung des anisotropen Faktors um 50 %. Eine Verkürzung der Reaktionszeit (18 h, #3) lieferte keinen vollständigen Umsatz nach NMR-Analytik, erst nach weiteren 6 h war die Entschützung vollständig abgelaufen.

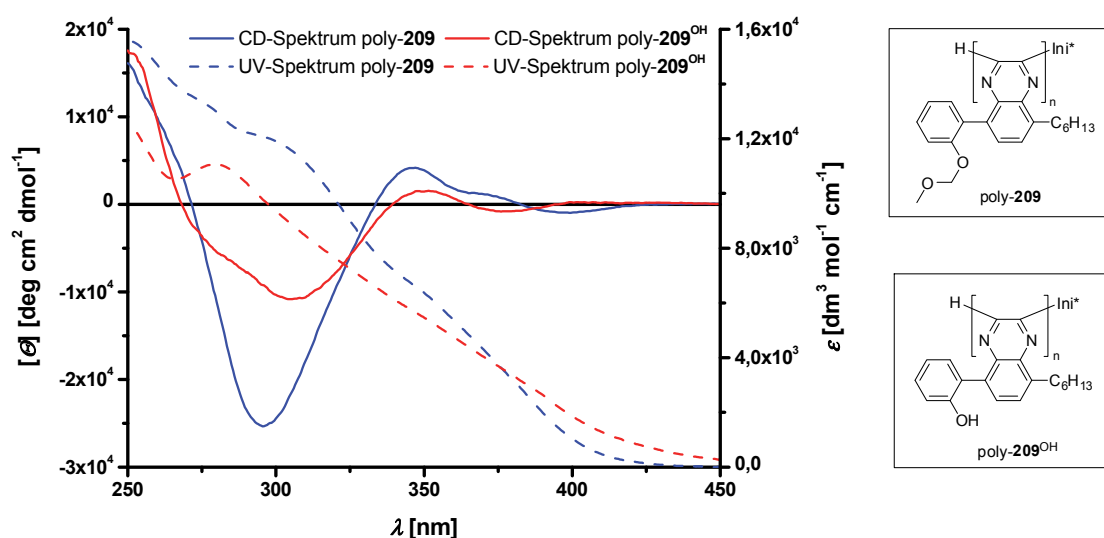
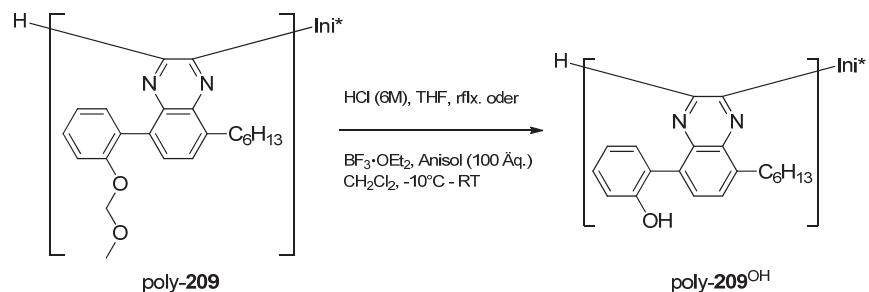


Abbildung 3-26: CD- und UV-Spektren der Polymere poly-**209** (4.1 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) und durch Behandlung mit HCl entschütztes poly-**209**<sup>OH</sup> (4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ , Tabelle 3-9, #1).

Tabelle 3-9: Saure Entschützung des MOM-geschützten Polymers poly-**209**.

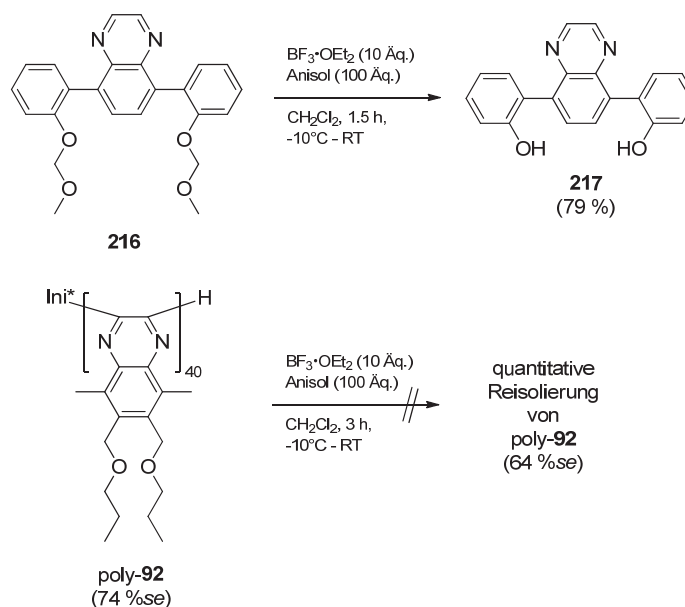


#	Edukt DP <sup>[a]</sup>	$g_{\text{abs}}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ [g mol <sup>-1</sup> ] <sup>[c,d]</sup>	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]^{\text{[f]}}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{\text{[g]}}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{\text{abs}}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[h]</sup>
1	21	0.19	510 Äq. HCl, reflux, 25 h	79	8100	25	1.14	1530	5397	0.086
2	152	0.16	100 Äq. HCl, 60°C, 25 h	73	[i]	[i]	[i]	1429	6428	0.080
3	247	0.066	100 Äq. HCl, 60°C, 18+6 h	47	[i]	[i]	[i]	509	7894	0.019
4	93	0.17	30 Äq. BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 15 h	48	26000	83	1.34	1588	7501	0.063
5	34	0.23	10 Äq. BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 16 h	70	10400	32	1.18	3000	7026	0.129
6	62	0.19	10 Äq. BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 16 h	42	20700	66	1.49	2273	6425	0.107
7	21	0.27	6.6 Äq. BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , 4 h	90	6200	18	1.11	3571	7595	0.142

[a] Anhand der GPC-Daten berechnete Kettenlänge des eingesetzten Polymers; [b] anisotroper Faktor des Eduktpolymers in CHCl<sub>3</sub>; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 351 nm in CHCl<sub>3</sub>; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 351 nm in CHCl<sub>3</sub>; [h] anisotroper Faktor @ 351 nm; [i] nicht bestimmt.



Auf der Suche nach einem alternativen Entschützungsprotokoll, welches eventuell einen schnelleren Entschützungsprozess realisiert, fiel das Augenmerk auf die Lewis-Säure  $\text{BF}_3$ -Etherat. In einer Publikation von Ito et al. wird diese Lewis-Säure bei der Entschützung von silylierten Alkoholfunktionen in der Seitenkette verwendet.<sup>[144]</sup> Zur Verifizierung der Methode wurde sie an der Modellsubstanz Chinoxalin **216** durchgeführt (Schema 3-19). Nach 1.5 h bei RT wurden nach Aufarbeitung und Filtration über eine Kieselgelfritte zur raschen Abtrennung von Anisol 79 % des entschützten Chinoxalins **217** isoliert.



Schema 3-19: Entschützungsversuche an Referenzsubstanzen: MOM-geschütztes Chinoxalin **216** und Polymer **poly-92**<sub>40/1</sub>.

Um die Stabilität der helikalen Überstruktur der Polychinoxaline beim Einsatz von Lewis-Säuren zu überprüfen, wurde das Polymer **poly-92**<sub>40/1</sub> ebenfalls den Bedingungen dieser Entschützungsreaktion unterworfen (Schema 3-19). Nachdem keine chemische Reaktion festgestellt werden konnte (NMR), zeigte der Vergleich der CD-Spektren von **poly-92** vor und nach der Reaktion eine geringfügige Racemisierung der Helix (Abbildung 3-27). Der anisotrope Faktor fiel von  $g_{\text{abs}} = 1.78 \cdot 10^{-3}$  (74 %se) für das Eduktpolymer auf  $g_{\text{abs}} = 1.53 \cdot 10^{-3}$  (64 %se) für das reisolierte Polymer. Durch Wechselwirkung der leicht basischen Chinoxalin-Stickstoffatome mit der Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  kann eine positive Partialladung im Bereich des Helixrückgrates auftreten. Wenn dies an mehreren Stellen entlang des Chinoxalinrückgrates auftritt und sich die Ladungsträger abstoßen, kann als Folge dieses erzeugten Polyelektrolyts die helikale Überstruktur verloren gehen. Nach diesen ersten Studien wurden auch eine Reihe

an MOM-geschützten Polychinoxalinen poly-**209** diesem Entschützungsprotokoll unterworfen (Tabelle 3-9, #4 bis #7). Dabei konnte sukzessive die Anzahl der eingesetzten Äquivalente an Lewis-Säure verringert und die Reaktionszeit deutlich verkürzt werden. Allerdings konnte keine Veränderung im Verhältnis der anisotropen Faktoren des eingesetzten und des entschützten Polymers festgestellt werden. Dieses lag nach wie vor unverändert bei 50-55 % des  $g_{\text{abs}}$  des eingesetzten Polymers. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich hier weniger um eine Racemisierung der helikalen Überstruktur als vielmehr um eine Materialeigenschaft handelt.

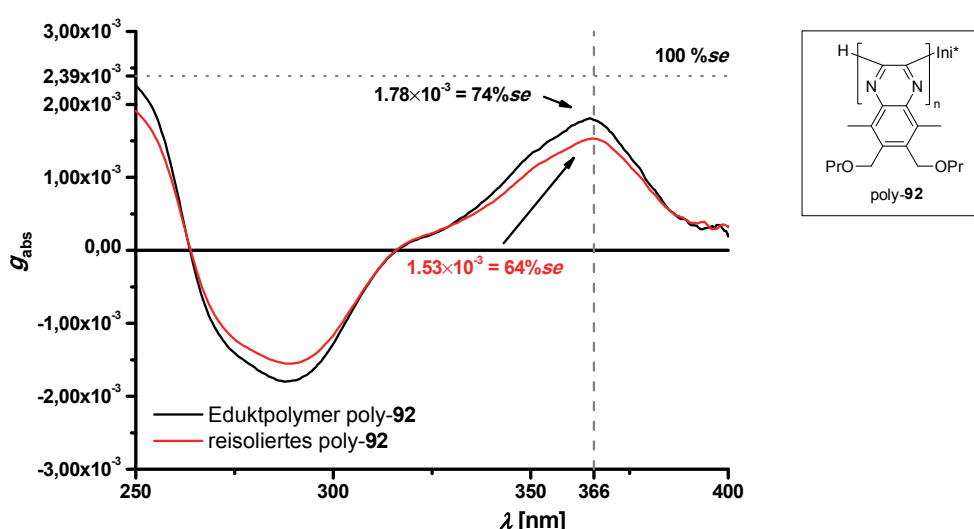


Abbildung 3-27: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für poly-**92** vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) der Behandlung mit  $\text{BF}_3$ -Etherat. Die abgelesenen Werte für den *screw sense excess* gemäß der Skala von Sugimoto sind eingezeichnet.

Die entschützten Polymere poly-**209**<sup>OH</sup> sind löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln, wie z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Aceton, Essigester, MTBE und THF. Auch die Löslichkeit in polar protischen Lösungsmitteln wie Methanol hat gegenüber dem geschützten Eduktpolymer poly-**209** zugenommen, denn das Ausfällen gelang nicht. Die schlechte Löslichkeit der Polymere poly-**209**<sup>OH</sup> in Hexan ermöglichte die Aufreinigung durch Präzipitation aus diesem Lösungsmittel. Ihre thermische Stabilität bezüglich Helixinversion bzw. Racemisierung der helikalen Überstruktur wurde durch die Aufnahme temperaturabhängiger CD-Spektren bestätigt (Abbildung 3-28). Dabei wurden

Intensitätsveränderungen der Banden bei 305 nm, 351 nm und 379 nm beobachtet, die vollständig reversibel sind.

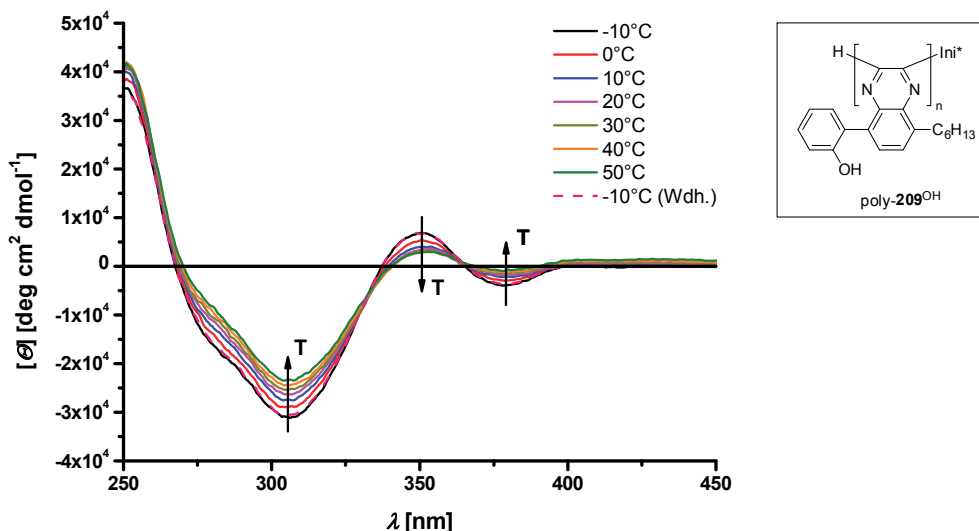
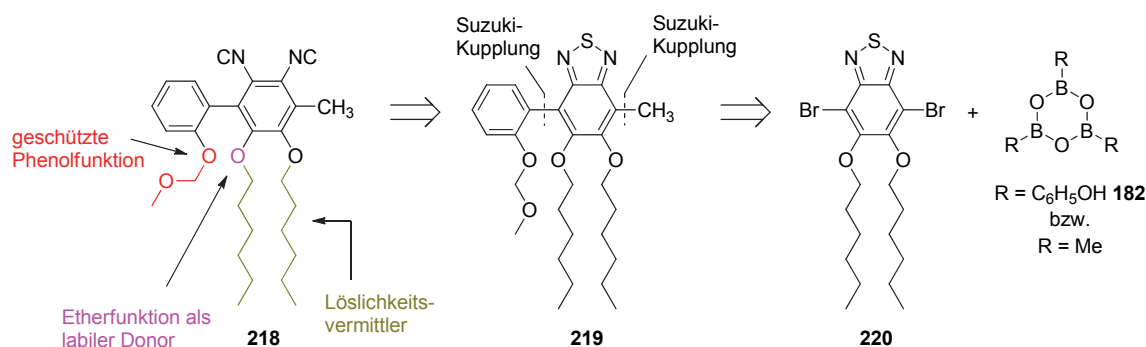


Abbildung 3-28: Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly-209<sup>OH</sup> (Tabelle 3-9, #7, 2.08 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>).

### 3.3.6 Synthese und Polymerisation des Diisocyanids **218** mit labilem Donoratom in Nachbarschaft der Phenolgruppe

Während der Durchführung von Katalyseexperimenten mit Al-Komplexen von phenolisch substituierten Polychinoxalinen poly-209<sup>OH</sup> (vgl. hierzu Kapitel 3.3.7) wurde die Erkenntnis gewonnen, dass analog zu niedermolekularen Liganden eine zweite Koordinationsstelle für Aluminium am Polymer zu schaffen ist. Diese zusätzliche Koordinationsstelle sollte die Wirkung des polymeren Liganden während des Katalysezyklus als asymmetrischer Induktor aufzutreten erhöhen. Daher war die Synthese eines Monomers **218** mit einer labilen Donorgruppe in direkter Nachbarschaft zu der Phenolgruppe von Interesse. Im Vorgriff auf die Katalyseexperimente sind die Synthese dieses Diisocyanids **218**, dessen Polymerisation und die Entschützung des korrespondierenden Polychinoxalins an dieser Stelle beschrieben. Die Aufgabenverteilung verschiedener Funktionalitäten sowie eine verkürzte Retrosynthese des Monomers **218**, in welcher nur die Schlüsselschritte indiziert sind, ist als Auftakt in Schema 3-20 abgebildet.

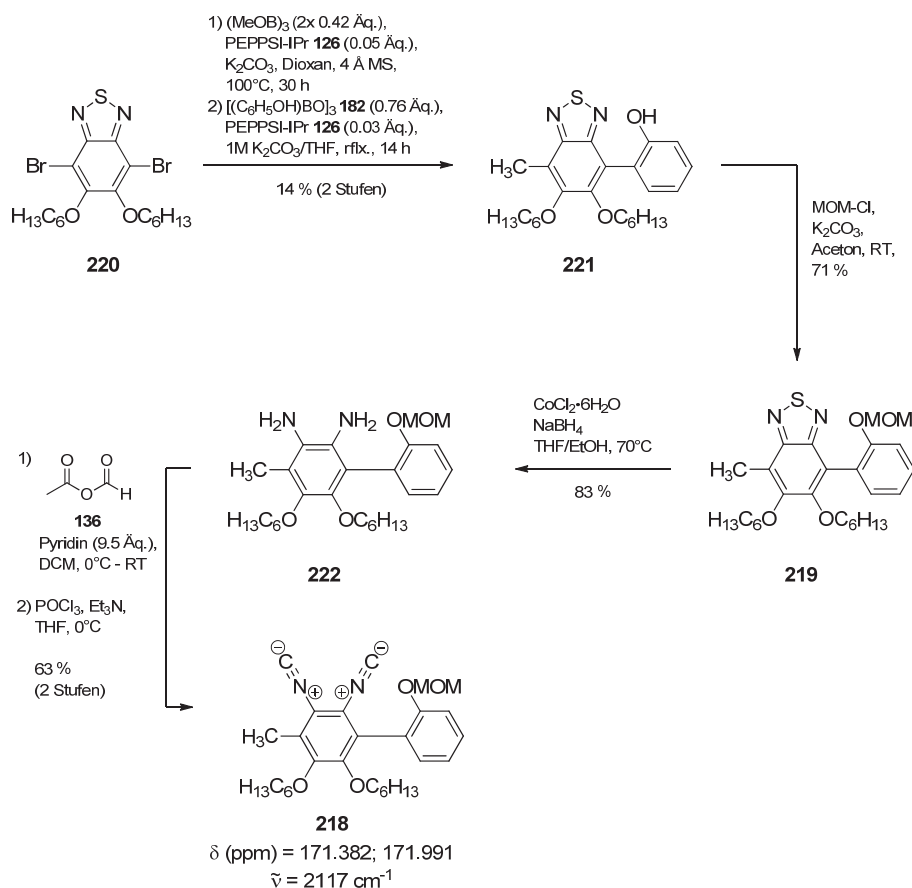


Schema 3-20: Verkürzte Retrosynthese des Diisocyanids **218** mit einer Etherfunktion als labiler Donor in späteren katalytischen Applikationen.

Die retrosynthetische Analyse des Monomers **218**, welches die oben genannten Kriterien erfüllt, führt unter Beachtung der in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse zunächst zu dem Benzothiadiazol **219**. Die Anbringung der Phenolfunktionalität via Suzuki-Kreuzkupplung an Benzothiadiazolen ist in vorhergehenden Kapiteln 3.2 und 3.3.2 schon beschrieben worden. Für das Anbringen der Methylgruppe wurde ebenfalls eine Suzuki-Kupplung mit Trimethylboroxin als Transmetallierungskomponente gewählt, da diese Reaktion in der von M. Hamburger entwickelten Synthese des bismethylierten Diisocyanids **92** ebenfalls dokumentiert ist.<sup>[58a]</sup> Es resultiert also das bisbromierte Benzothiadiazol **309** als Edukt für die Kreuzkupplungsreaktionen, dessen Synthese im großen Maßstab im Arbeitskreis bereits etabliert war.<sup>[58a, 93]</sup>

In Schema 3-21 ist die synthetische Realisierung des geplanten Weges zur Darstellung des Diisocyanids **218** gezeigt. Als größte Hürde stellte sich dabei die Kreuzkupplung mit Trimethylboroxin im Auftaktschritt heraus. Insbesondere die Dosierung der Äquivalente stellte ein Problem dar, da nicht alle Methylgruppen während der Kreuzkupplungsreaktion übertragen wurden und eine Doppelmethylierung unbedingt zu vermeiden war. Das Rohprodukt dieser Reaktion war mittels Flashsäulenchromatographie nicht auftrennbar und wurde deshalb direkt in der Kreuzkupplungsreaktion mit 2-Hydroxyphenylboroxin **182** eingesetzt. Im Anschluss konnten aufgrund der beschriebenen Problematik nur 14 % des unsymmetrisch substituierten Benzothiadiazols **221** nach Chromatographie isoliert werden. Auf eine Optimierung der Ausbeute dieser Stufe wurde zunächst verzichtet. Eine anschließende Schützung mit Methoxymethylchlorid lieferte das geschützte Benzothiadiazol **219** in akzeptabler Ausbeute von 71 %. Die reduktive Öffnung des sehr elektronenreich substituierten Benzothiadiazols mit CoCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub> verlief glatt und mit einer guten Ausbeute des Diamins **222**. Das Diisocyanid **218** wurde dann nach einer Sequenz aus Formylierung mit

dem gemischten Anhydrid und Dehydratisierung in guten 63 % über beide Stufen als gelbes Öl isoliert. Im IR-Spektrum wurde die Isocyanidschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2117 \text{ cm}^{-1}$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die chemische Verschiebung der Isocyanidkohlenstoffe bei  $\delta = 171.382 \text{ ppm}$  und  $\delta = 171.991 \text{ ppm}$  identifiziert. Aus der Serie der bisher synthetisierten Diisocyanide stellt dies den elektronenreichsten Vertreter dar.



Schema 3-21: Synthese des Diisocyanids **218** via zweifacher Suzuki-Kupplung und etablierter Transformation des Benzothiadiazolmotivs in Diisocyanidfunktionalitäten.

Im Gegensatz zu den bisher synthetisierten Diisocyaniden ist im Diisocyanid **218** die Rotation um die Biarylachse gehindert. Dies wird deutlich durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der somit diastereotopen Methylenprotonen der MOM-Gruppe, welche als zwei Dubletts erscheinen. Durch Erhöhen der Temperatur bis auf 380 K konnte hier die Rotationshinderung nicht aufgehoben werden, wie durch Verfolgung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gezeigt wurde (Abbildung 3-29).

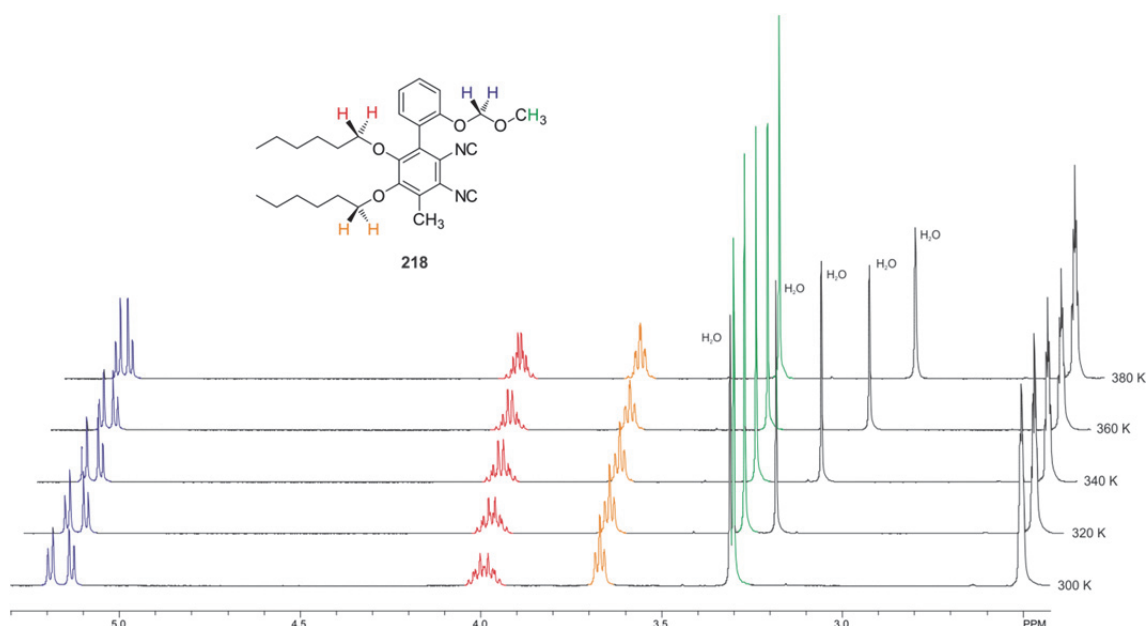
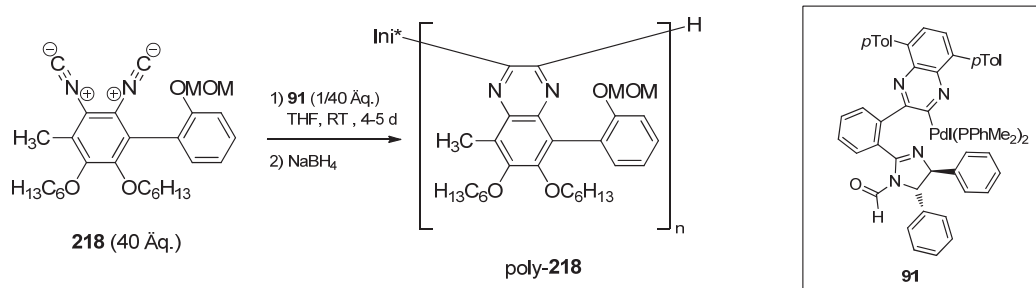


Abbildung 3-29: Ausschnitt der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{DMSO-d}_6$  des Diisocyanids **218**.

Trotz des großen Elektronenreichtums des Monomers **218** verlief die Polymerisation von 40 Äquivalenten in etwa vier Tagen bei RT annähernd so schnell wie für das Bis(*p*-tolyl)-substituierte Monomer **95** (Tabelle 3-10). Die erhaltenen Polymere poly-**218** unterscheiden sich nach GPC-Analytik kaum, und auch die chiroptischen Daten zeigen, dass in drei Ansätzen recht gleichmäßig die Polymerisation durchgeführt werden konnte.

Tabelle 3-10: Polymerisation des Diisocyanids **218**.



#	Ausbeute [%]	$M_p^{[a,b]}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[c]</sup>	$[\theta]^{[d]}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{[e]}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}^{[f]}$ [10 <sup>-3</sup> ] <sup>[f]</sup>
1 <sup>[g]</sup>	75 <sup>[h]</sup>	18200	37	1.34	8368	8971	0.28
2	91 <sup>[i]</sup>	14700	29	1.27	8083	8145	0.30
3	89 <sup>[i]</sup>	14100	28	1.31	7886	8182	0.29

[a] Molare Masse am Peakmaximum; [b] bestimmt durch GPC (PS Standard); [c]  $M_w/M_n$ ; [d] molare Elliptizität @ 360 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; [e] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 360 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; [f] anisotroper Faktor @ 360 nm; [g] Initiator-Gemisch **118/91** wurde eingesetzt; [h] nach präparativer GPC; [i] nach Umfällen aus MeOH.

In Abbildung 3-30 sind die CD-Spektren der eben beschriebenen Polymere **218** abgebildet. Da auch hier ein Standard fehlt, kann keine Aussage über das absolute Ausmaß der Gangselektivität bei der Polymerisation des Monomers **218** getroffen werden. Anhand der Linienform des CD-Spektrums und Vergleich mit den von Ito et al. in der Literatur abgebildeten CD-Spektren kann zumindest die Ausbildung einer rechtsgängigen (*P*)-Helix wahrscheinlich gemacht werden. Im weiteren Vergleich mit den unsymmetrisch substituierten Polychinoxalinen, die keine Hexyloxygruppen am Chinoxalinkern tragen, fällt außerdem die noch stärkere bathochrome Verschiebung des Maximums nach 360 nm auf. Außerdem ist wie bei den im vorigen Kapitel beschriebenen entschützten Polychinoxalinen neben dem Minimum bei ca. 290 nm noch ein weiteres Minimum bei 395 nm zu beobachten.

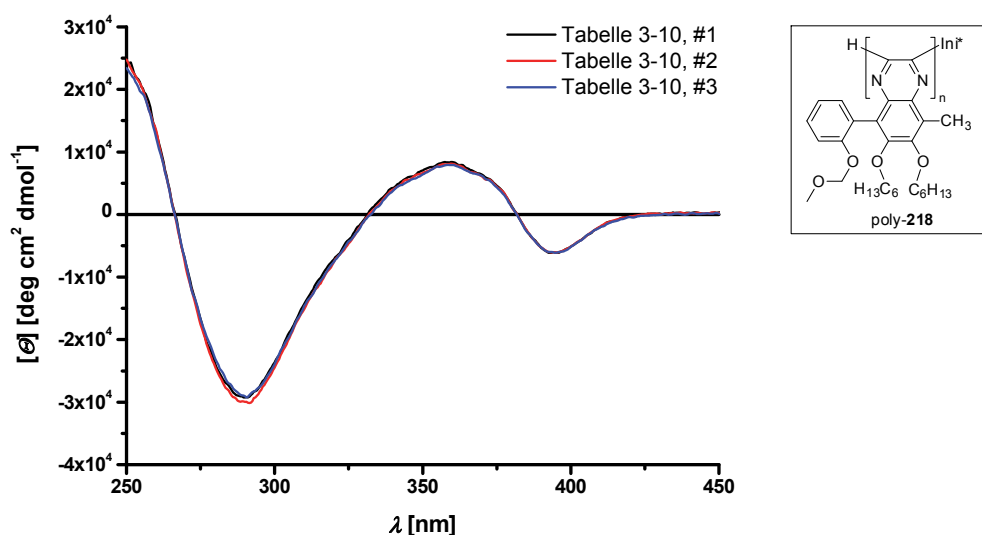


Abbildung 3-30: CD-Spektren der Polymere poly-**218** (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ).

In Abbildung 3-31 ist der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für einen ausgesuchten Bereich dargestellt. Hier wird nochmals deutlich, dass bei den drei Ansätzen die Polymerisation bezüglich der Gangselektivität sehr gleichmäßig abgelaufen ist.

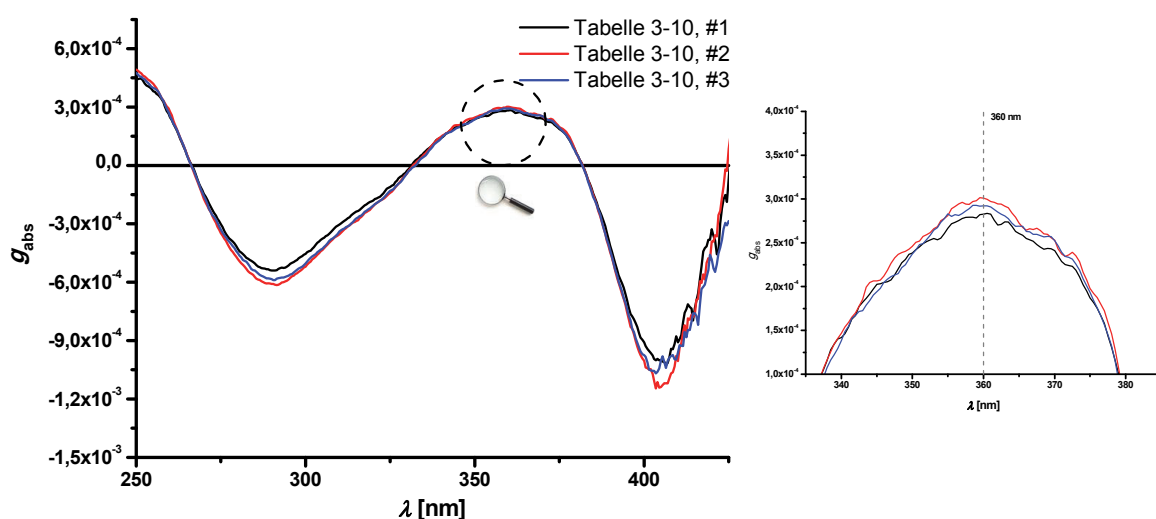


Abbildung 3-31: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Polymere poly-218 (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die Bande bei 360 nm, die zum Vergleich herangezogen wurde, ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

Von einer ausgewählten Polymerprobe poly-218 (Tabelle 3-10, #1) wurde außerdem eine Serie an temperaturabhängiger CD-Spektren aufgenommen (Abbildung 3-32 a)). Dabei wurden nur leichte Intensitätsveränderungen der Banden bei 290 nm, 360 nm und 394 nm festgestellt, die aber vollständig reversibel waren.

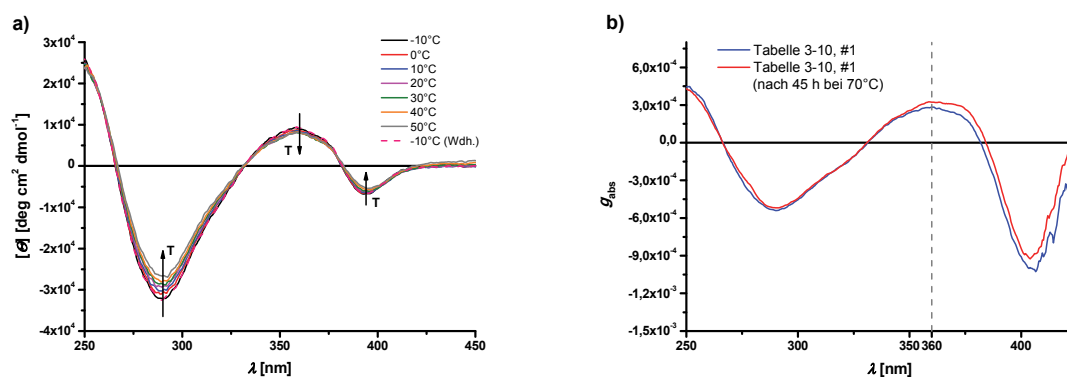


Abbildung 3-32: a) Temperaturabhängige CD-Spektren von poly-218 (2.15 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ); b) anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  für poly-218 nach der Polymerisation (rot) und nach Erhitzen für 45 h auf  $70^\circ\text{C}$  in  $\text{CHCl}_3$  (blau, Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ).

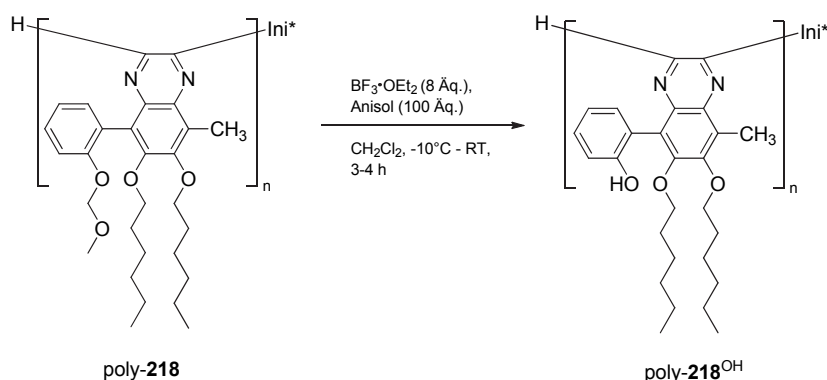
Eine weitere Probe wurde für 45 h bei  $70^\circ\text{C}$  gerührt und danach erneut CD- und UV-Spektren aufgenommen. Der berechnete anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit der Wellenlänge für diese Polymerprobe gegenüber dem Referenzmaterial nach der Polymerisation ist in Abbildung 3-32 b) gegenübergestellt. Hier lässt sich ebenfalls nur eine kleine Intensitäts-



veränderung ausmachen, was ein deutliches Zeichen für die thermische Stabilität der helikalen Überstruktur der Polychinoxaline basierend auf dem Monomer **218** ist.

Die Ergebnisse der Entschützung der hexyloxysubstituierten Polymere poly-**218** durch die vorher etablierten Methode mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /Anisol (vgl. Kapitel 3.3.5) sind in Tabelle 3-11 zusammengefasst. Die Entschützung wurde wiederum durch das Verschwinden der Signale der Methylenprotonen der MOM-Gruppe bei  $\delta = 5.0$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und der Beobachtung einer Bande bei  $\tilde{\nu} = 3448 \text{ cm}^{-1}$  für die charakteristische OH-Schwingung im IR-Spektrum verifiziert. Das entschützte Polymer poly-**218**<sup>OH</sup> zeigte gute Löslichkeit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Essigester, Aceton und Diethylether. Es ist hingegen schlecht löslich in Methanol.

Tabelle 3-11: Entschützung des MOM-geschützten Polymers poly-**218**.



#	Edukt DP <sup>[a]</sup>	$g_{\text{abs}}^{\text{[b]}}$ [10 <sup>-3</sup> ]	Ausbeute [%]	$M_p^{\text{[c,d]}}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]^{\text{[f]}}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{\text{[g]}}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{\text{abs}}^{\text{[h]}}$ [10 <sup>-3</sup> ]
1	37	0.28	88	18200	42	1.30	6664	8180	0.247
2	29	0.30	83	14900	33	1.22	6725	7950	0.256
3	28	0.29	72	13500	30	1.34	7824	8619	0.275

[a] Anhand der GPC-Daten berechnete Kettenlänge des eingesetzten Polymers; [b] anisotroper Faktor des Eduktpolymers in  $\text{CHCl}_3$ ; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 365 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 365 nm in  $\text{CHCl}_3$ ; [h] anisotroper Faktor @ 365 nm.

Die GPC-Daten nach der Entschützung entsprechen in etwa denen des jeweils eingesetzten Polymers. Im CD-Spektrum fällt auf, dass die Intensität weniger stark zurückgeht als bei dem nicht Hexyloxy-substituierten Analogon. Das Maximum erfährt aber wie vorher schon beobachtet eine bathochrome Verschiebung um 5 nm auf 365 nm. Der anisotrope Faktor fällt

auf ca. 85-90 % seines Wertes bei 365 nm und nicht auf 50-60 % seines ursprünglichen Wertes, wie bei poly-**209**<sup>OH</sup> festgestellt. Das bedeutet, dass es sich bei dieser Veränderung um eine Materialeigenschaft handelt, wobei eine mögliche, damit einhergehende Teil-racemisierung nicht quantifiziert werden konnte. Die CD-Spektren der entschützten Polymere poly-**218** sind Abbildung 3-33 und der berechnete anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge in Abbildung 3-34 dargestellt.

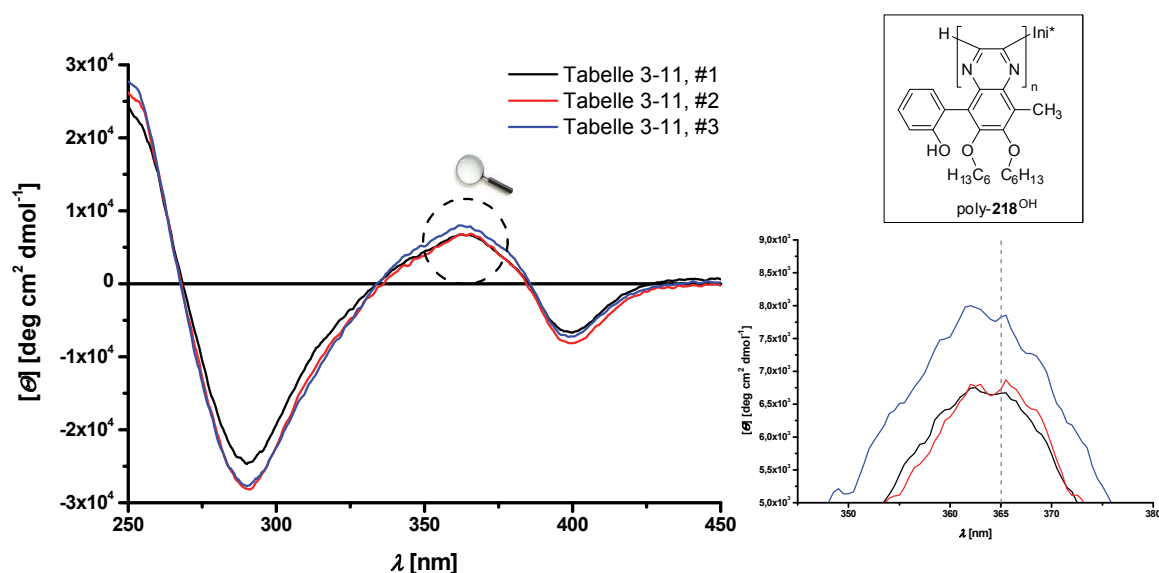


Abbildung 3-33: CD-Spektren der entschützten Polymere poly-**218**<sup>OH</sup> (Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

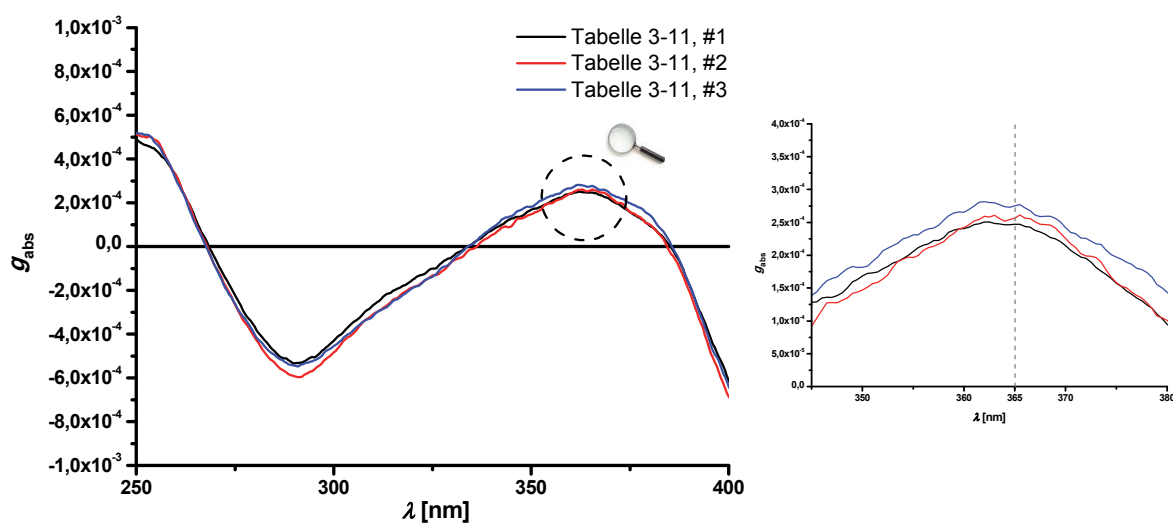


Abbildung 3-34: Berechneter anisotroper Faktor in Abhängigkeit der Wellenlänge der entschützten Polymere poly-**218**<sup>OH</sup> (Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>). Die gestrichelte Linie markiert die Bande, die zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften herangezogen wurde.

Die Aufzeichnung temperaturabhängiger CD-Spektren bestätigte erneut, dass auch nach dem Entschützen eine stabile helikale Überstruktur vorlag (Abbildung 3-35 a)). Selbst das einminütige Erhitzen in Benzol auf 130°C führte zu keiner großen Veränderung nach Vergleich der berechneten anisotropen Faktoren des Polymers poly-**218**<sup>OH</sup> vor und nach dem Erhitzen (Abbildung 3-35 b)).

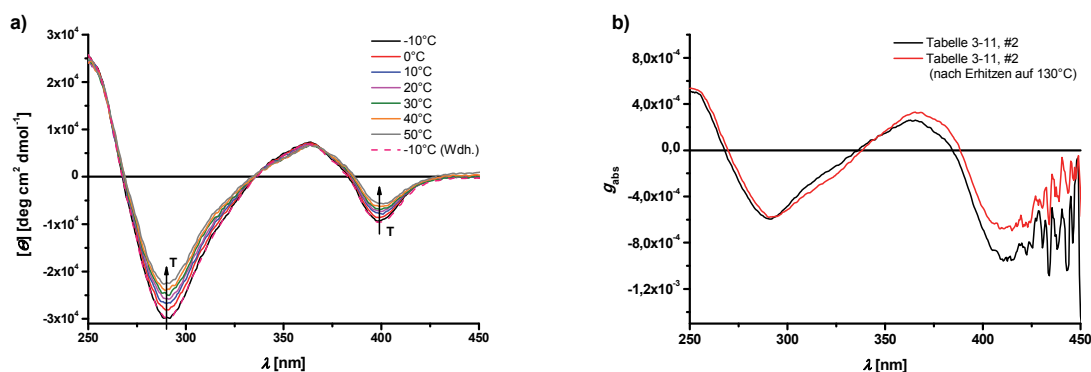


Abbildung 3-35: a) Temperaturabhängige CD-Spektren von poly-**218**<sup>OH</sup> (Tabelle 3-11, #1, 1.80 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>); b) berechneter anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  nach dem Erhitzen einer Probe auf 130°C in Benzol.

### 3.3.7 Katalyseexperimente mit unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Polychinoxalinen

Die synthetisierten unsymmetrisch substituierten, phenolhaltigen Polychinoxaline poly-**209** und poly-**218** wurden nach der Entschützung sowohl auf ihre Eignung als Organokatalysatoren untersucht als auch auf ihre Fähigkeit als Liganden in Metall-katalysierten Reaktionen aufzutreten. Zunächst wurde ihre Eignung als Brønsted-Säure zu agieren in der Morita-Baylis-Hillman- und einer Epoxidöffnungsreaktion untersucht. Die Auswahl erfolgte aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen den in der Literatur für beide Reaktionen beschriebenen Organokatalysatoren und der Mikroumgebung des phenolischen Motivs in den synthetisierten Polychinoxalinen. Für den Einsatz als Liganden wurde die Al-katalysierte Diels-Alder-Reaktion gewählt.

### 3.3.7.1 Morita-Baylis-Hillman-Reaktion von 3-Phenylpropionaldehyd **223** und 2-Cyclohexenon **224**

Die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion ist eine C-C-verknüpfende Reaktion zwischen elektronenarmen Alkenen, z. B.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, und Aldehyden, welche durch Nukleophile wie Amine oder Phosphane katalysiert wird.<sup>[21]</sup> Um die ansonsten langsam ablaufende Reaktion zu beschleunigen, wurden milde Lewis- oder Brønsted-Säuren als Cokatalysatoren zugesetzt, obwohl dies wegen des eigentlichen, basischen Katalysators zunächst kontraintuitiv scheint.<sup>[145]</sup> Ikegami et al. konnten zeigen, dass Phenol oder BINOL in Kombination mit Tributylphosphan sehr gut geeignete Brønsted-Säuren für die kooperative Beschleunigung dieser Reaktion darstellen.<sup>[17]</sup> Die Weiterentwicklung dieses Systems bezüglich einer asymmetrischen Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zur Synthese von z. B. des Enons **225** gelang Schaus et al. durch den Einsatz chiraler BINOL-Derivate (Abbildung 3-36).<sup>[21]</sup> Teilweise gesättigte und in 3,3'-Position substituierte BINOL-Derivate erwiesen sich dabei als wichtigste Faktoren zur Generierung hoher Enantiomerenüberschüsse. Wird eine der beiden Phenolfunktionen „ausgeschaltet“, wie in Derivat **227**, so bricht die Enantioselektivität komplett ein, und die Ausbeute an Enon **225** halbiert sich nahezu. Anhand dieser Testreaktion kann somit das Verhalten von unsymmetrisch substituierten Polychinoxalinen poly-**209**<sup>OH</sup> mit nur einer Phenolgruppe pro Wiederholungseinheit hinsichtlich eines über die Helixwindung hinweg kooperativen Verhaltens von mehreren Phenolgruppen gut untersucht werden.

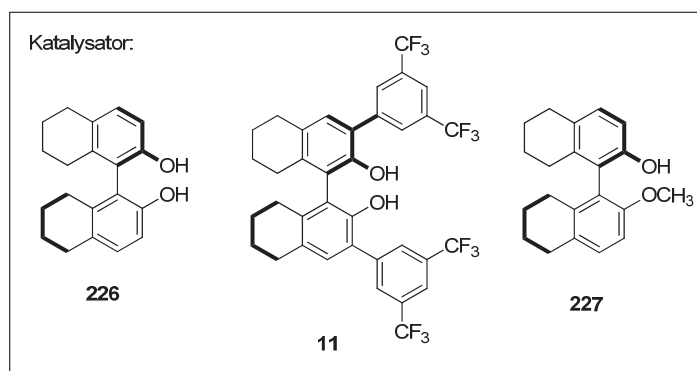
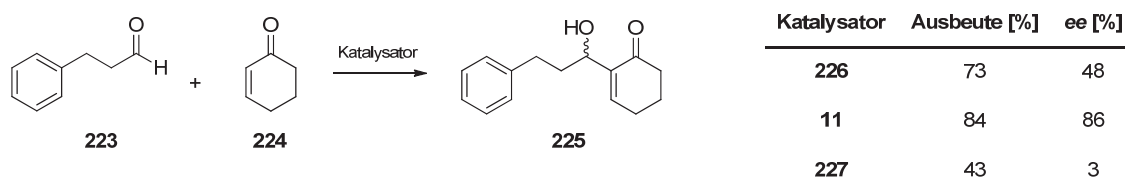
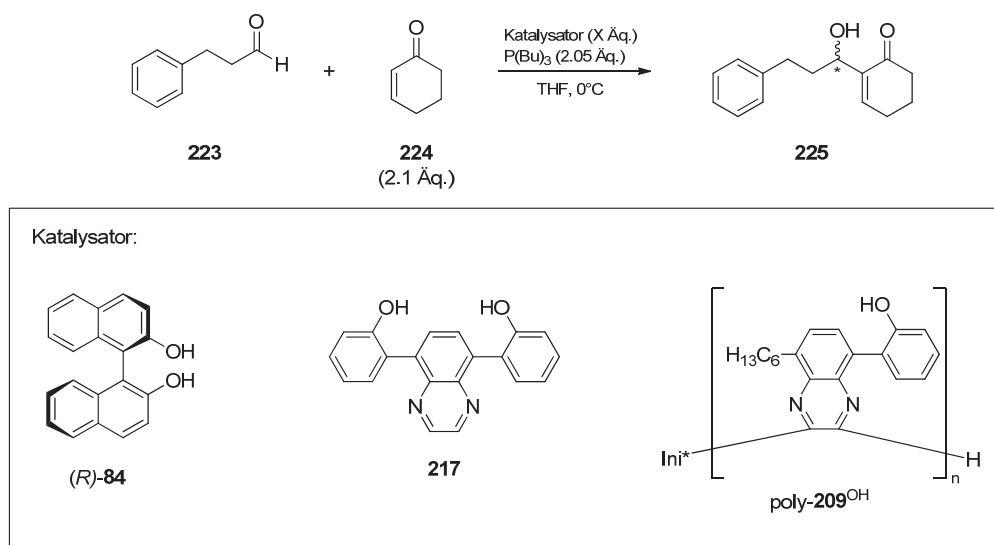


Abbildung 3-36: Von Schaus et al. untersuchte Katalysatoren bei der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zur Synthese des Enons **225**.<sup>[21]</sup>

In Tabelle 3-12 sind die Ergebnisse zur Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zwischen Propionaldehyd **223** und 2-Cyclohexenon **224** unter Einsatz von Tributylphosphan als Cokatalysator zusammengefasst. Die Umsetzung der Reaktionskomponenten ohne Zusatz einer Brønsted-Säure bestätigte, wie in der Literatur<sup>[21]</sup> beschrieben, eine sehr langsame Hintergrundreaktion (Tabelle 3-12, #1).

Tabelle 3-12: Ergebnisse der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit verschiedenen Brønsted-Säuren.



#	Katalysator	Äq.	Zeit [h]	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1	-	-	140	31	--
2	( <i>R</i> )- <b>84</b>	0.02 <sup>[c]</sup>	36	74	32 <sup>[21]</sup>
3	<i>rac</i> - <b>84</b>	0.1	41	67	--
4	<b>217</b>	0.1	20	65	--
5	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup>	0.1	36	33	4
6	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup>	0.1	49	35	5

[a] Isolierte Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie; [b] bestimmt durch chirale HPLC; [c] 0.5 Äq. PEt<sub>3</sub> wurden als Cokatalysator verwendet.

Gemäß Literatur wurde mit *rac*-BINOL *rac*-**84** anstelle von (*R*)-BINOL nach 41 h das Enon **225** in vergleichbarer Ausbeute von 67 % isoliert (#3). Unter Einsatz des Surrogats einer Wiederholungseinheit eines Polychinoxalins Chinoxalin **217** wurde nach 20 h ebenfalls das Enon **225** in vergleichbarer Ausbeute isoliert (#4). Ob die Reaktion katalysiert durch *rac*-BINOL *rac*-**84** in gleicher Zeit ebenfalls diesen Umsatz aufweist, kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, da hier die Zeitangabe aus der Literatur bei der Durchführung

---

zunächst maßgebend war. Unter Einsatz des Polychinoxalins poly-**209**<sup>OH</sup> wurde nach 36 h (#5) bzw. 49 h (#6) das Produkt **225** in fast konstanter Ausbeute von 33 % isoliert. Der Enantiomerenüberschuss des isolierten Enons **225** wurde zu 5 % bestimmt, was also einer vernachlässigbaren Induktion durch das Polymer entspricht. Da die Verlängerung der Reaktionszeit um ca. 40 % keine weitere Ausbeutesteigerung erbrachte, liegt der Gedanke an eine Katalysatorinhibierung durch das Produkt nahe. Durch Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes zwischen dem Aldolfragment des Enons **225** und den Phenolfunktionen des Polychinoxalins poly-**209**<sup>OH</sup> könnten letztere blockiert sein und somit für die Aktivierung weiterer Moleküle des Aldehyds **223** nicht mehr zur Verfügung stehen.

### 3.3.7.2 Epoxidöffnung von Phenylglycidylether **13** mit Diethylamin **14**

Die Ergebnisse der Katalyse der Morita-Baylis-Hilman-Reaktion mit unsymmetrisch substituierten Polychinoxalinen poly-**209**<sup>OH</sup> mit nur einer phenolischen Gruppe in der Wiederholungseinheit zeigen deutlich, dass bei dieser Reaktion keine Kooperation der Phenolgruppen über die Helixwindung hinweg vorliegt. Deshalb wurde eine Kristallstruktursuche von Biphenolderivaten mit größerem O-O-Bindungsabstand als in Biphenol **228** selbst durchgeführt. Dabei ist anzumerken, dass Abstände aus einer Kristallstruktur nicht direkt abbildbar auf die Konformation(en) der Verbindung in Lösung sind. Daher wurde nach Auffinden einer interessanten Struktur auch auf den Einsatz der jeweiligen Verbindung als Organokatalysator geachtet.

Die CSD-Suche<sup>[146]</sup> lieferte zwei interessante Strukturen: 1,8-Biphenylendiol **12** und PHANOL **229** (Abbildung 3-37). Diese Diole sind als Katalysatoren für Diels-Alder Reaktionen<sup>[147]</sup> und die Öffnung von Epoxiden mit Aminen<sup>[16]</sup> beschrieben worden. Für Diels-Alder Reaktionen scheinen sie weniger geeignet zu sein, dokumentiert durch den Einsatz von 0.5 Äquivalenten Katalysator, erhöhten Reaktionstemperaturen und nur geringer Reaktionsbeschleunigung gegenüber der unkatalysierten Hintergrundreaktion.

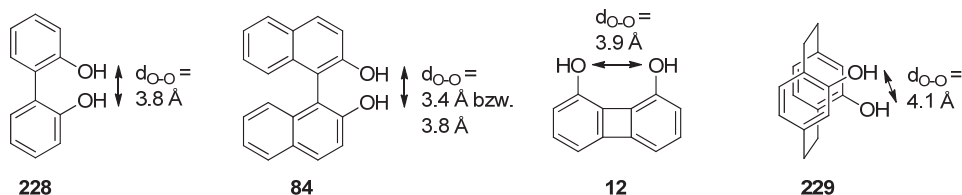
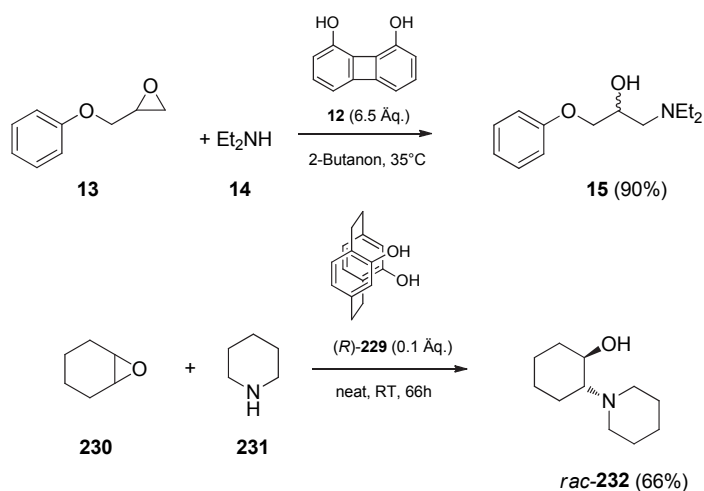


Abbildung 3-37: Diverse Biphenolderivate mit angegebenen O-O-Bindungsabständen in den Kristallstrukturen. Für BINOL **84** werden 3.4 Å für das reine Enantiomer und 3.8 Å für das Racemat berichtet.<sup>[148]</sup>

Dahingegen sind die publizierten Ergebnisse für die Epoxidöffnungsreaktion wesentlich besser. So berichten Hine et al., dass 1,8-Biphenyldiol **12** in der Epoxidöffnungsreaktion von Phenylglycidylether **13** (Schema 3-22) eine siebenmal größere Geschwindigkeitskonstante als alle eingesetzten elektronenarmen Monophenolderivate und Catechol aufweist.<sup>[16]</sup> Diese Reaktion stellt eines der grundlegenden Beispiele für eine erfolgreiche Katalyse durch Wasserstoffbrückenbindungen dar.<sup>[22, 149]</sup> Braddock et al. gelang ebenfalls die Öffnung von Cyclohexenoxid mit Piperidin, katalysiert durch (*R*)-PHANOL (*R*)-**229**, in 66 % Ausbeute.<sup>[150]</sup> Allerdings konnten sie keine asymmetrische Induktion beobachten, denn das isolierte Produkt fiel als Racemat an.

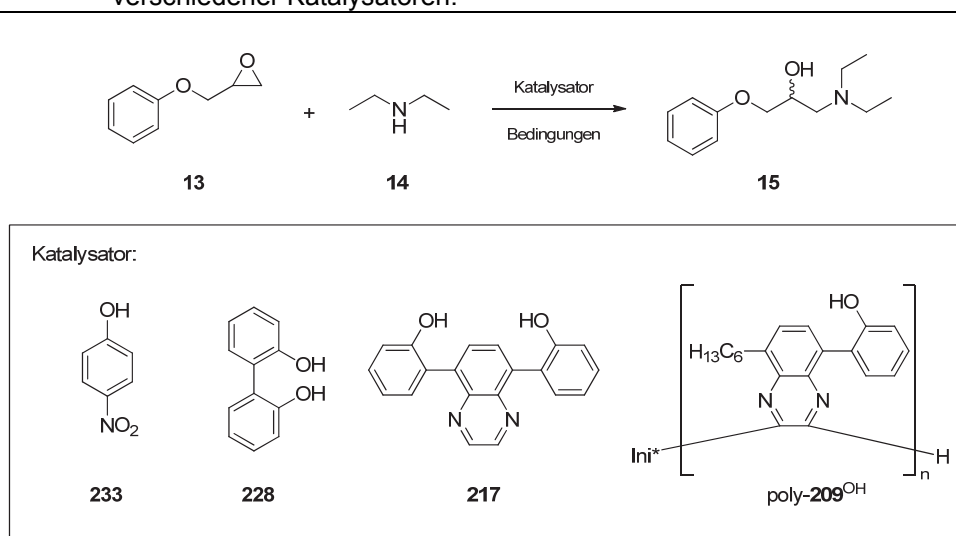


Schema 3-22: Literaturbeispiele für die Epoxidöffnung katalysiert durch 1,8-Biphenyldiol **12** (oben)<sup>[16a]</sup> und (*R*)-PHANOL (*R*)-**229** (unten)<sup>[150]</sup>.

Die Reaktivitätsreihe der Amine in der nukleophilen Öffnungsreaktion von Epoxiden ist Piperidin > Diethylamin > Morpholin, wobei sich terminale Epoxide leichter öffnen lassen als substituierte *meso*-Epoxide.<sup>[150]</sup> Aus diesem Grund wurde zunächst die Epoxidöffnung von Phenylglycidylether **13** mit Diethylamin **14** untersucht (Tabelle 3-13), auch wenn hier wegen

der zu erwartenden kinetischen Racematspaltung eine sorgfältige Umsatzverfolgung notwendig war. Ein leicht zu aktivierendes Substrat schien nach den ersten Ergebnissen auf dem Katalysegebiet ein guter Ausgangspunkt. Außerdem bietet die Phenylgruppe als Chromophor eine leichtere Detektierbarkeit mit UV-Licht von 254 nm. Die Reaktionsverfolgung wurde zusätzlich mittels GC vorgenommen. Neben dem phenolisch substituierten Polychinoxalin poly-**209**<sup>OH</sup> wurden zusätzlich Nitrophenol **233**, Biphenol **228** und das Chinoxalin **217** als Referenzkatalysatoren untersucht.

Tabelle 3-13: Epoxidöffnung von Phenylglycidylether **13** mit Diethylamin **14** unter Verwendung verschiedener Katalysatoren.



#	Katalysator [Äq.]	Bedingungen	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1	--	MEK <sup>[c]</sup> , 30°C, 72 h	9	-
2	<b>233</b> [0.1]	MEK <sup>[c]</sup> , 30°C, 72 h	16	-
3	<b>228</b> [0.1]	MEK <sup>[c]</sup> , 30°C, 72 h	24	-
4	<b>217</b> [0.1]	MEK <sup>[c]</sup> , 30°C, 72 h	11	-
5	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> [0.1]	MEK <sup>[c]</sup> , 30°C, 72 h	9	<i>rac</i>
6	--	neat, RT, 22 h	35	-
7	<b>233</b> [0.04]	neat, RT, 22 h <sup>[d]</sup>	78	-
8	<b>228</b> [0.04]	neat, RT, 22 h <sup>[d]</sup>	55	-
9	<b>217</b> [0.04]	neat, RT, 22 h <sup>[d]</sup>	38	-
10	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> [0.04]	neat, RT, 22 h	43	<i>rac</i>

[a] Isolierte Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie; [b] bestimmt durch chirale HPLC; [c] MEK = Methyl ethyl keton, wurde als Lösungsmittel verwendet; [d] der Katalysator war nur partiell löslich.



Zu Beginn wurde die Reaktion als Lösung in 2-Butanon bei 30°C untersucht. Die unkatalysierte Hintergrundreaktion erbrachte nach 72 h 9 % des Aminoalkohols **15** (Tabelle 3-13, #1). Mit Nitrophenol **233** als sehr aciden Protonendonor wurden 16 % (#2) und mit Biphenol **228** 24 % (#3) des Produktes isoliert. Das mit einer Chinoxalineinheit als Spacer substituierte Biphenol **217** lieferte 11 % Ausbeute an Aminoalkohol **15** (#4), während mit dem Polymer poly-**209**<sup>OH</sup> keine Reaktionsbeschleunigung gegenüber der Hintergrundreaktion festgestellt werden konnte (#5). Der Verlauf der Reaktionen wurde - wie oben angedeutet - gaschromatographisch verfolgt, und die aufgenommenen Umsätze spiegeln die isolierten Ausbeuten wider (Abbildung 3-38).

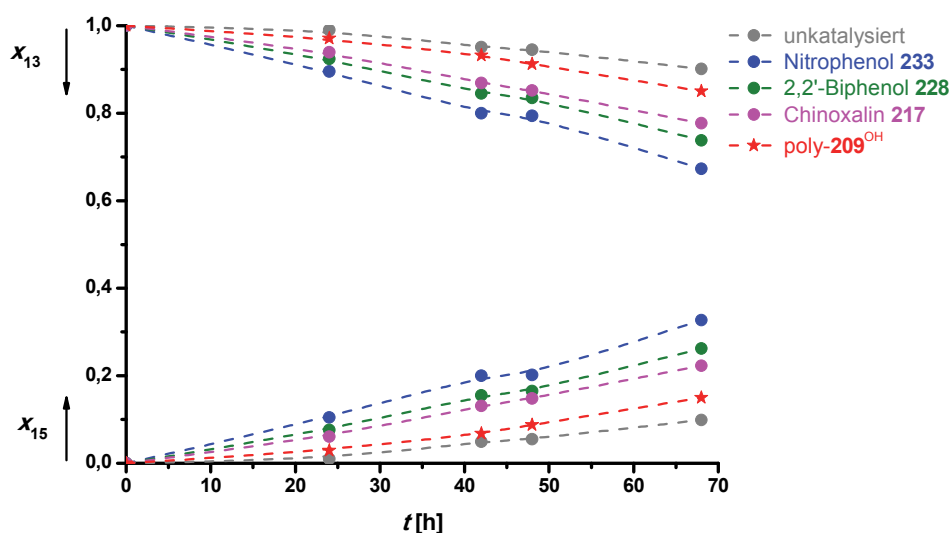


Abbildung 3-38: Öffnung des Epoxids **13** zum Aminoalkohol **15** in 2-Butanon; Molenbrüche  $x$  gegen Zeit  $t$  nach GC-Analyse (Tabelle 3-13, #1 bis #5).

Nachdem die Epoxidöffnung in 2-Butanon keine wirkliche Reaktionsbeschleunigung durch das Polychinoxalin poly-**209**<sup>OH</sup> erfahren hatte, wurde die Reaktion analog zu Braddock et al. ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Glücklicherweise löste sich das Polymer poly-**209**<sup>OH</sup> im Epoxid **13** und fiel auch bei der Zugabe des Amins nicht aus. Allerdings waren die anderen verwendeten Phenolderivate trotz Verwendung des Einsatzes von lediglich 0,04 Äquivalenten nicht komplett unter den Reaktionsbedingungen löslich, sodass hier in Suspension gearbeitet werden musste. Als Maßstab wurde die durch das Polymer katalysierte Reaktion gewählt, die nach 22 h etwa 60 % Umsatz des Epoxids nach

GC-Analytik verzeichnete (Abbildung 3-39) und zu einer isolierten Ausbeute von 43 % des Aminoalkohols **15** führte (Tabelle 3-13, #10).

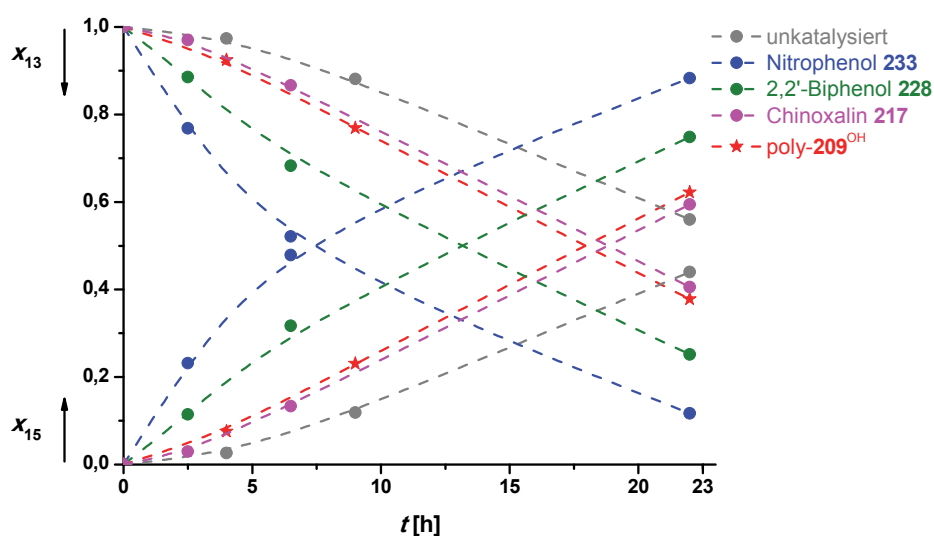
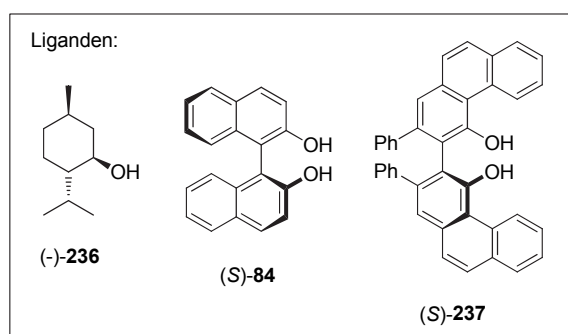
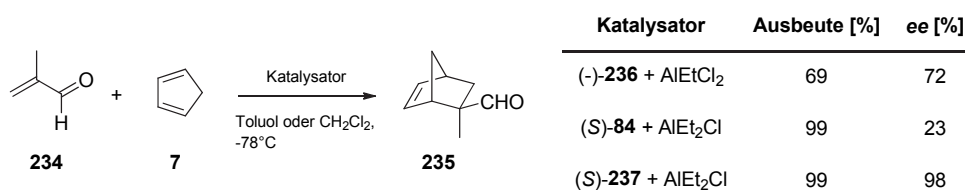


Abbildung 3-39: Öffnung des Epoxids **13** zum Aminoalkohol **15** ohne Lösungsmittel; Molenbrüche  $x$  gegen Zeit  $t$  nach GC-Analyse (Tabelle 3-13, #6 bis #10).

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses zeigte das Vorliegen eines Racemates an. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, denn die unkatalysierte Hintergrundreaktion lieferte im gleichen Zeitraum 35 % des stereounselektiv geöffneten Produktes (#6). Unter diesen Bedingungen ist das Nitrophenol **233** mit einer isolierten Ausbeute von 78 % der aktivste Katalysator (#7), wobei ein Vergleich aufgrund des nicht vollständig gelösten Katalysators mit den anderen Phenolen schwierig ist. Der Einsatz von Biphenol **228** lieferte 55 % und mit dem Chinoxalin **217** wurden 38 % des Produktes nach Chromatographie isoliert, wobei letzter Katalysator am unlöslichsten von allen untersuchten Verbindungen war. Bereinigt um die schnellere Hintergrundreaktion unter Bedingungen ohne Lösungsmittel ergibt sich im Prinzip das gleiche Bild der Katalysatoreffektivität wie bei den Experimenten in 2-Butanon. Aufgrund des geringen Ausmaßes der Aktivierung eines terminalen Epoxids durch phenolisch substituierte Polychinoxaline wurde auf die katalytische Öffnung von schwerer zu aktivierenden *meso*-Epoxiden wie Cyclohexenoxid **230** verzichtet.

### 3.3.7.3 Diels-Alder-Reaktion von Zimtaldehyd **6** und Cyclopentadien **7**

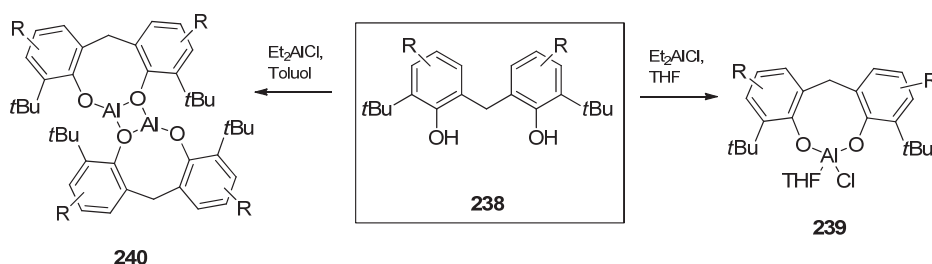
Neben den durchwachsenen Ergebnissen aus dem Einsatz als Organokatalysator wurde auch versucht, unsymmetrisch substituierte, phenolhaltige Polychinoxaline als Liganden für Metall-katalysierte Reaktionen einzusetzen. Als Metall wurde Aluminium ausgewählt, da in der Literatur verschiedene Al-Phenoxid-Komplexe in Reaktionen wie der Diels-Alder-<sup>[101, 151]</sup> und Hetero-Diels-Alder-Reaktion<sup>[152]</sup> beschrieben sind. In Schema 3-23 sind einige verwendete Liganden für die Aluminium-katalysierte Diels-Alder Reaktion zwischen Methacrolein **234** und Cyclopentadien **7** abgebildet. (-)-Menthol **236** ist das erste Literaturbeispiel als Ligand an einem Lewis-sauren Metallzentrum, welcher in der Katalyse zu einer guten asymmetrischen Induktion führt. <sup>[99a, 151a]</sup> Weitere Entwicklungen dieses Systems führten zu der Verwendung zweizähniger, axial chiraler Liganden wie BINOL **84**. Dieses selbst bietet keine gute asymmetrische Induktion während der Katalyse, doch davon abgeleitete Derivate wie z. B. (S)-VAPOL (S)-**237** führen zu außerordentlichen Selektivitäten.<sup>[152]</sup> Acrylester sind wesentlich weniger reaktive Dienophile als die korrespondierenden Aldehyde.<sup>[101]</sup> Für die Experimente mit phenolisch substituierten Polychinoxalinen wurde aus diesem Grunde Zimtaldehyd **6** als Dienophil verwendet. Die Phenylgruppe sollte außerdem die Detektion des Eduktes als auch der entsprechenden Produkte während der Reaktion und bei der Analytik erleichtern.



Schema 3-23: Diels-Alder Reaktion von Methacrolein **234** und Cyclopentadien **7** katalysiert durch Aluminiumkomplexe ausgewählter (phenolischer) Liganden.<sup>[99a, 151a, 152]</sup>

In einem ersten Experiment wurde das Polychinoxalin poly-**209**<sup>OH</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und mit AlMe<sub>2</sub>Cl in Heptan versetzt, wobei sofort ein bräunlicher Niederschlag ausfiel. Die Durchführung einer Katalyse mit diesem Niederschlag war nicht möglich. Das Problem bestand darin, die oligomeren Al-Komplexe aufzubrechen, sodass keine Fällung mit dem polymeren Liganden auftritt. Der Wechsel zu einem polarerer Lösungsmittel wäre zwar generell möglich, dadurch sinkt aber die Katalysatorperformance drastisch, weil nun neben dem Dienophil auch noch die im großen Überschuss vorhandenen Lösungsmittelmoleküle um das Lewis-saure Zentrum konkurrieren.

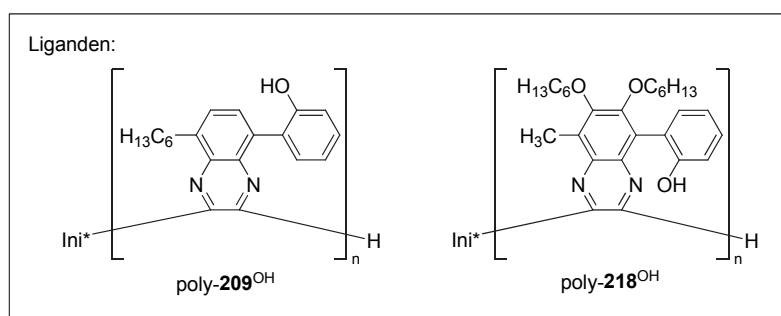
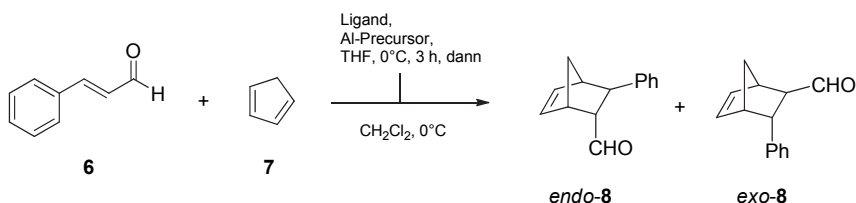
In der Literatur ist beschrieben, dass die Umsetzung des phenolischen Liganden **238** in Toluol zu einer dimeren Spezies **240** führt, von der auch eine Kristallstrukturanalyse angefertigt worden ist (Schema 3-24).<sup>[151c]</sup> Die gleiche Reaktion unter Verwendung eines Lösungsmittels mit Donorfähigkeiten wie z. B. THF führt zur Isolierung des monomeren Komplexes **239**. Dieser zeichnet sich durch ein vierfach koordiniertes Al-Zentrum aus, wovon eine Stelle durch ein Solvensmolekül besetzt ist.



Schema 3-24: Reaktion eines phenolischen Liganden mit Diethylaluminiumchlorid in Toluol zu einer dimeren Spezies **240** und in THF unter Inkorporation eines Solvensmoleküls zu dem monomeren Komplex **239**.<sup>[151c]</sup>

Aufgrund dieser Beschreibung wurde die Katalysatorpräparation aus einem phenolisch substituierten Polychinoxalin und Dimethylaluminiumchlorid zunächst in THF durchgeführt und nach dreistündigem Rühren alle flüchtigen Bestandteil unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde dann in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, wobei sich der Aluminium-Polymer-Komplex vollständig löste. Theoretisch sollte dieser nun pro Al-Zentrum ein Molekül THF gebunden haben, sodass keine dramatische Verschlechterung der katalytischen Aktivität durch eine Konkurrenzsituation zu befürchten stand. In Tabelle 3-14 sind Ergebnisse der nach dieser Methode der Katalysatorpräparation durchgeführten Katalyseversuche zusammengestellt.

Tabelle 3-14: Al-katalysierte Diels-Alder-Reaktion von Zimtaldehyd **6** und Cyclopentadien **7** unter Verwendung verschiedener polymerer Liganden.



#	Ligand [Äq.]	Al-Precursor [Äq.]	Zeit [h]	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	endo/exo <sup>[b]</sup>	ee [%] <sup>[c]</sup>
1	--	--	43	_ <sup>[d]</sup>	-	-
2	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> [0.1]	--	47	_ <sup>[d]</sup>	-	-
3	--	AlMe <sub>2</sub> Cl [0.05]	2.5	68	20/1	-
4	--	AlMe <sub>2</sub> Cl [0.05]	2.5	38 <sup>[e]</sup>	42.5/1	-
5	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> [0.1]	AlMe <sub>2</sub> Cl [0.05]	1.33	71	14.3/1	3
6	poly- <b>209</b> <sup>OH</sup> [0.1]	AlMe <sub>2</sub> Cl [0.05]	2.5	75	13.3/1	rac
7	poly- <b>241</b> <sup>OH</sup> [0.1]	AlMe <sub>2</sub> Cl [0.05]	2.5	65	18.3/1	rac
8	--	AlCl <sub>3</sub> [0.05]	1	53	8/1	-

[a] Isolierte Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie; [b] anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des isolierten Materials bestimmtes *endo/exo*-Verhältnis; [c] HPLC-Analytik angegeben für das *endo*-Produkt nach Reduktion zum korrespondierenden Alkohol; [d] kein Umsatz per GC-Analytik zu detektieren; [e] unidentifiziertes Nebenprodukt in signifikanten Mengen isoliert.

Eine Hintergrundreaktion zwischen Zimtaldehyd **6** und Cyclopentadien **7** konnte in 43 h bei 0°C per GC-Analytik nicht detektiert werden (Tabelle 3-14, #1). Das phenolisch substituierte Polychinoxalin poly-**209**<sup>OH</sup> ohne Zusatz des Al-Precursors war ebenfalls katalytisch inaktiv (#2). Der Al-Precursor selbst führte zu vollständigem Umsatz (vgl. GC-Kurve, Abbildung 3-40) und erlaubte nach 2.5 h die Isolierung von 68 % des Diels-Alder Produktes **8** (#3, #4). Unter Verwendung von poly-**209**<sup>OH</sup> als Ligand wurden nach 80 min 71 % des Produktes mit einem *endo/exo*-Verhältnis von 14.3/1 isoliert (#5). Die asymmetrische Induktion durch den helikal chiralen Liganden war gering, nach Reduktion zum entsprechenden Alkohol wurde für das *endo*-Isomer ein Enantiomenüberschuss von 3 % bestimmt. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 2.5 h wurden 75 % Ausbeute an Aldehyd **8** mit einem ähnlichen

*endo/exo*-Verhältnis von 13.3/1 erzielt (#6 und GC-Kurve, Abbildung 3-40). Bei Verwendung des Hexyloxy-substituierten Polychinoxalins poly-**218**<sup>OH</sup> wurde insgesamt eine etwas langsamere Umsetzung verzeichnet (#7 und GC-Kurve, Abbildung 3-40). Dies kann auf den zusätzlichen labilen Donor zurückgeführt werden, der in Nachbarschaft zur Phenoxidgruppe präsent ist.

Die Ausbeute betrug 65 % und das *endo/exo*-Verhältnis 18.3/1. Mit AlCl<sub>3</sub> als Referenz als stärkste Lewis-Säure in dieser Serie konnten nur 53 % des Aldehyds **8** mit einem *endo/exo*-Verhältnis von 8/1 nach 1 h isoliert werden (#8). Durch dünnschichtchromatographische Reaktionsverfolgung konnten hier allerdings zahlreiche Nebenprodukte verzeichnet werden, die allerdings nicht weiter untersucht wurden.

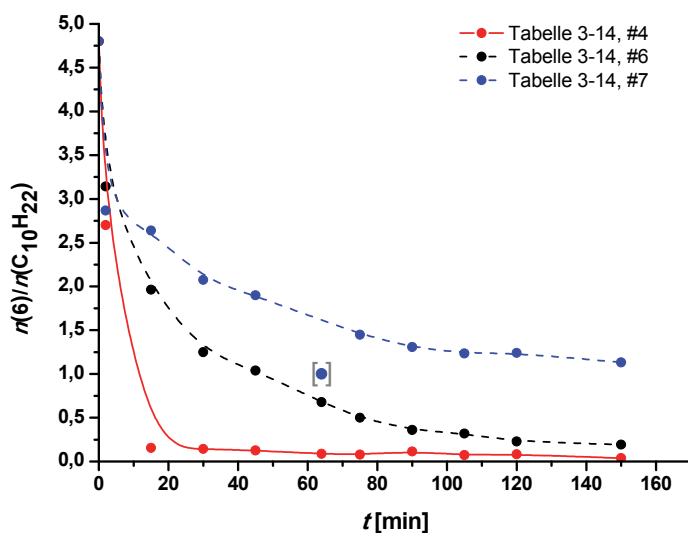


Abbildung 3-40: Abnahme des Eduktes Zimtaldehyd **6** relativ zu dem internen Standard Decan während der Diels-Alder-Reaktion (Reaktionsverfolgung mittels GC).

Bei allen Reaktionen mit einem phenolisch substituierten Polychinoxalin konnte keine Einflussnahme des Polymers hinsichtlich einer enantioselektiven Reaktionsführung beobachtet werden. Allerdings wird durch die konstitutionelle Variation der untersuchten Polychinoxaline der Katalysezyklus hinsichtlich der Diastereoselektivität und der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Diels-Alder-Reaktion zu einem gewissen Grad beeinflusst. Dies stellt einen ersten positiven Befund dar, der Anlass zu weiteren Studien der konstitutionellen Variation phenolisch substituierter Polychinoxaline gab.

## 3.4 Biphenolartige Diisocyanide – Monomere der 3. Generation

### 3.4.1 Retrosynthetische Analyse von 1,2-Phenylendiisocyaniden mit Biphenol-Strukturfragment

Im vorherigen Kapitel wurde die Synthese und Polymerisation unsymmetrisch substituierter Diisocyanide mit einer Phenolgruppe pro Wiederholungseinheit beschrieben. Auch erste Experimente zum Einsatz dieser Polymere als Katalysatoren bzw. Liganden wurden diskutiert. In diesem Kapitel wird die Synthese und Polymerisation von Diisocyaniden mit einem biphenolartigen Strukturmotiv in der Wiederholungseinheit als Folge der aus den Katalyseversuchen (vgl. Kapitel 3.3.7) gewonnenen Erkenntnisse vorgestellt. Das dominante Strukturmotiv phenolischer Derivate in organokatalytischen Reaktionen oder bei der Applikation als Ligand an Metallzentren ist das zweizählige 2,2'-Biphenolfragment. Für asymmetrische Reaktionen wird häufig auf das axial chirale Derivat BINOL<sup>[99]</sup> zurückgegriffen. Um dieses dominante Strukturfragment entlang eines helikal chiralen Polychinoxalinrückgrates zu präsentieren, ist die Funktionalisierung des Chinoxalinrückgrates mit einer OH-Gruppe notwendig (Abbildung 3-41). Während im privilegierten BINOL die Rotationsfreiheit um die C-C-Bindung zwischen den beiden Naphtholringen durch die Substituenten derart eingeschränkt ist, dass zwei stabile Enantiomere isolierbar sind, sollte im Polychinoxalin diese konformationelle Kontrolle durch die benachbarte Helix resultieren.

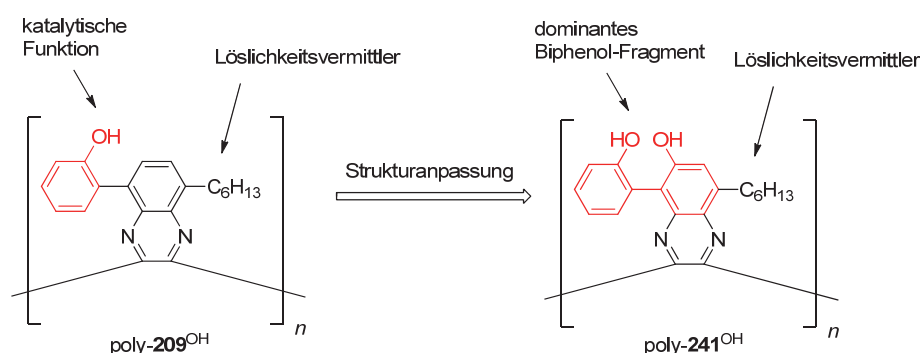
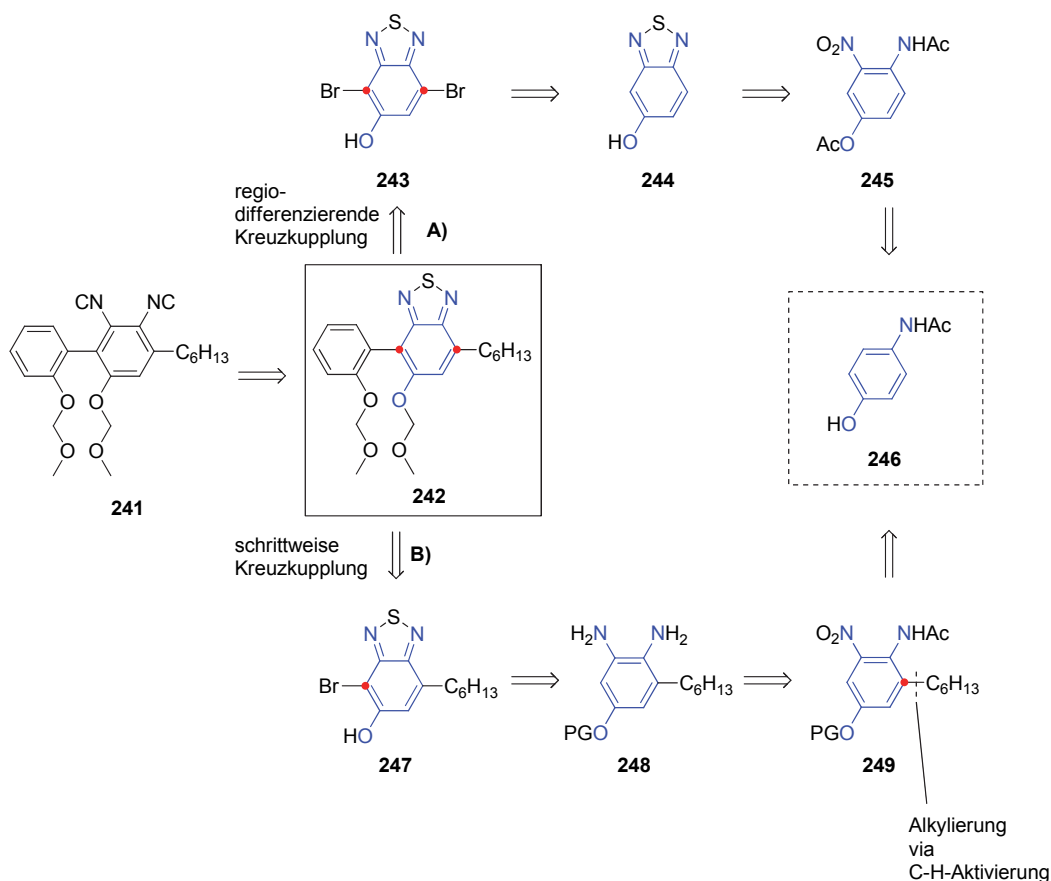


Abbildung 3-41: Strukturanpassung bisher untersuchter, phenolisch substituierter Polychinoxaline (links) unter Generierung des Biphenolfragmentes (rechts).



Schema 3-25: Retrosynthese des Diisocyanids **241** und retrosynthetische Ansätze zur Synthese des Benzothiadiazols **242** via **A)** regiodifferenzierende Kreuzkupplung oder **B)** sequentieller Einführung der Substituenten. Durch die rote Markierung soll die Stufe der Funktionalisierung dieser C-Atome im Gesamtplan verdeutlicht werden.

Gemäß dem bisherigen Vorgehen zur Synthese phenolhaltiger Diisocyanide resultiert als Monomer für das Polymer poly-**241**<sup>OH</sup> das Diisocyanid **241** (Schema 3-25). Die Diisocyanidfunktion sollte wie bisher aus dem entsprechenden Diamin durch eine Sequenz aus Formylierung und Dehydratisierung zugänglich sein. Das als Benzothiadiazol geschützte Diamin **242** stellt somit einen zentralen Baustein dar. Zur Synthese dieses fünffach substituierten Aromaten kommen zunächst zwei Wege in Frage. Analog zu den bisher durchgeführten Synthesen unsymmetrisch substituierter Benzothiadiazole liegt den Kreuzkupplungen das 4,7-bromierte Benzothiadiazol **243** zu Grunde (Schema 3-25, Weg **A**). Hier besteht die Chance durch Ausnutzung der Hydroxyfunktionalität<sup>[153]</sup> eine regioselektive Kreuzkupplung<sup>[154]</sup> am desymmetrisierten Aromaten **243** durchzuführen und so z. B. die Problematik der Überalkylierung zu umgehen (vgl. Kapitel 3.3.2, Tabelle 3-6). Gegebenenfalls muss je nach Art der gewählten Kreuzkupplungsmethode die OH-Funktion vorübergehend geschützt werden. Der bromierte Aromat **243** sollte sich gemäß der am unsubstituierten Grundkörper durchgeführten Chemie durch Bromierung des Phenols **244**



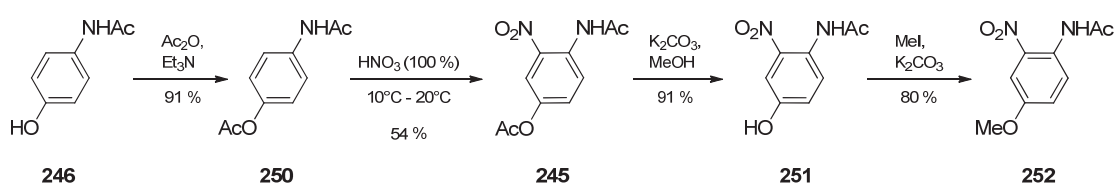
---

darstellen lassen. Die retrosynthetische Entfernung des Schwefels als Schutzgruppe für das Diamin und Veränderung der Oxidationsstufe eines Stickstoffatoms führt auf das literaturbekannte, nitrierte Acetanilid **245**. In Syntheserichtung würde dies bedeuten, dass nach Entfernen aller Acylschutzgruppen, die Nitrogruppe reduziert und anschließend SO<sub>2</sub> zur Darstellung des Benzothiadiazols **244** eingeleitet wird. Das Acetanilid **245** ist durch Acetylschätzung und Nitrierung aus Paracetamol **246** nach Literaturvorschrift<sup>[155]</sup> im großen Maßstab zugänglich.

Durch den Weg **B**), der schrittweisen Kreuzkupplung, ist die Einführung der Aryl- und Alkylgruppe nicht direkt hintereinander, sondern während eines frühen und eines späten Zeitpunktes der Synthese vorgesehen. Dazwischen wird der Aromat jeweils entsprechend für die Kreuzkupplung präpariert. Durch die rot markierten Kohlenstoffatome in Schema 3-25 soll der Zeitpunkt der Kreuzkupplungen veranschaulicht werden. Dieses Vorgehen würde den desymmetrisierenden Schritt einer quasi symmetrischen Verbindung wie Aromat **243** umgehen. Ausgehend von der Schlüsselverbindung Benzothiadiazol **242** wird der Phenolrest als erste Gruppe retrosynthetisch entfernt, damit in Syntheserichtung als Abschluss die für die Synthese und Polymerisation des Diisocyanids **241** geeignete MOM-Schutzgruppe eingeführt werden kann. Das für die Kreuzkupplung benötigte Arylbromid **247** sollte aus dem zu Grunde liegenden Phenol durch Bromierung erhältlich sein. Die retrosynthetische Entfernung des Schwefels aus dem Benzothiadiazolring als Schutzgruppe führt auf das Diamin **248**. Nach Anpassung der Oxidationsstufe eines Stickstoffsubstituenten und Einführung einer Acylschutzgruppe am anderen Stickstoffsubstituenten ist im alkylierten Aromaten **249** auch schon das Edukt Paracetamol **246** zu erkennen. Im Gegensatz zu dem unter Route **A**) diskutierten Syntheseweg soll hier jedoch das Acetanilidmotiv als Direktor für eine C-H-Aktivierung<sup>[156]</sup> und anschließend Alkylierung genutzt werden. Dieser Schritt würde die Synthese verkürzen, da eine entsprechende regioselektive Bromierung des Aromaten wegfällt.

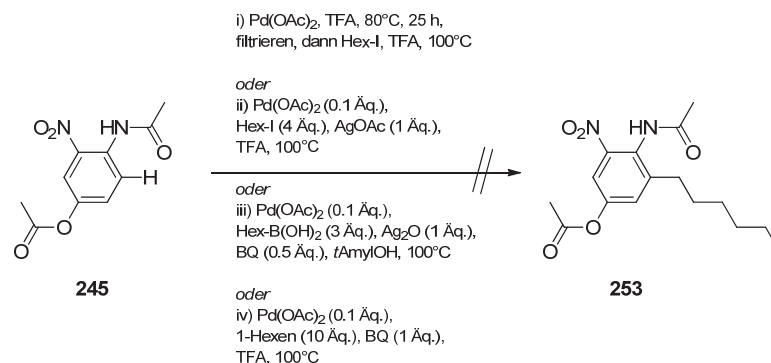
### 3.4.2 Syntheseveruche des unsymmetrisch substituierten Benzothiadiazols **242** via C-H-Aktivierung

Aufgrund der bei der Kreuzkupplung am bisbromierten Aromaten **243** abzusehenden Problematik bezüglich der Regioselektivität (Weg **A**) wurde zunächst die Alkylierung via C-H-Aktivierung (Weg **B**) an nitrierten Acetanilid **245**, einem gemeinsamem Edukt für beide Wege, untersucht. Nach Literaturvorschrift<sup>[155b, 157]</sup> wurde das Acetanilid **245** hergestellt (Schema 3-26), wobei zusätzlich eine Umschüttung vorgenommen wurde, deren Nutzen sich im Verlauf der synthetischen Studien herausstellte.



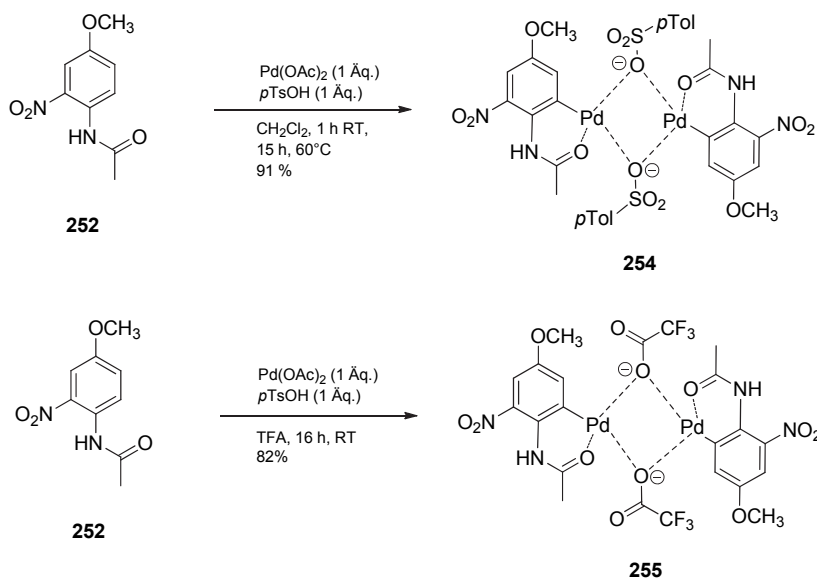
Schema 3-26: Synthese O-Acetyl und O-Methyl geschützter 2-Nitroacetanilidderivate **245** und **252** aus Paracetamol **246**.

Nach Literaturstudium zur C-H-Aktivierung wurden vier Reaktionsprotokolle ausgewählt und das Acetanilid **245** den beschriebenen Bedingungen unterworfen (Schema 3-27). Maßgebend war dabei die erfolgreiche Alkylierung des Aromaten, wenn auch die dirigierende Gruppe nur in drei Protokollen ein Acetanilid und das Alkylierungsmittel entweder Methyljodid oder ein Acrylsäureester war. Das erste Protokoll (Schema 3-27, i) verfolgt gemäß Literatur<sup>[158]</sup> erst die stöchiometrische Synthese des palladierten Aromaten, dessen Isolierung durch Filtration und anschließende Umsetzung mit Hexyliodid unter Generierung von elementarem Palladium. Unter Verwendung stöchiometrischer Mengen an Silber(I)-acetat als Reoxidanz für Pd(0) stellt das Protokoll ii) eine Weiterentwicklung dar.<sup>[158]</sup> Das dritte Protokoll iii) erinnert durch den Einsatz von Hexylboronsäure sehr stark an den Transmetallierungsschritt einer Suzuki-Kupplung.<sup>[159]</sup> *p*-Benzochinon und Silber(I)-oxid sind nicht nur als Reoxidanzien für Pd(0) nach reduktiver Eliminierung sondern auch zur Beschleunigung des Transmetallierungsschrittes<sup>[160]</sup> mit der Alkylboronsäure zugesetzt. Unter Einsatz von 1-Hexen stellt das letzte Protokoll iv) quasi eine Abwandlung zur Literatur-bekannten oxidativen Heck-Reaktion dar.<sup>[161]</sup>



Schema 3-27: Untersuchte Protokolle zur Alkylierung von Acetanilid **245** durch C-H-Aktivierung (TFA = Trifluoressigsäure, BQ = *p*-Benzochinon).

Keines der vier untersuchten Protokolle führte zur Bildung des alkylierten Aromaten **253**. Bei der Verwendung von Trifluoressigsäure zur Steigerung der Elektrophilie des Pd<sup>2+</sup>-Zentrums<sup>[162]</sup> durch das Anion CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> wurde lediglich Teilentschützung bzw. Umesterung der Acylgruppe am Phenol beobachtet. Es konnte keine Aussage darüber getroffen werden, ob die ausbleibende Palladierung des Aromaten oder die nicht stattfindende Alkylierung eine Umsetzung verhindern. Da auch Halogenierungsversuche durch elektrophile aromatische Substitution an Acetanilid **245** scheiterten (nicht im Schema gezeigt), wurde dies als weiterer Beleg für die starke Elektronenarmut dieses Aromaten gewertet. C-H-Aktivierungen funktionieren jedoch besonders gut an elektronenreichen oder neutralen Aromaten, während beim Einsatz elektronenarmer Aromaten häufig ein Ausbeuteeinbruch zu verzeichnen ist.<sup>[163]</sup> Daher wurde für weitere Untersuchungen anstelle von Acetanilid **245** das Methyl-geschützte Derivat **252** gewählt, in welchem eine elektronisch ausgeglichene Situation erwartet wurde (Schema 3-28). Außerdem wurde ein stärker schrittweises Vorgehen gewählt und zunächst die Isolierung des palladierten Aromaten angestrebt. In zwei verschiedenen Lösungsmitteln<sup>[161, 163b]</sup> konnte so die Palladierung in sehr guten Ausbeuten erreicht werden. Neben Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte auch durch die Beobachtung von charakteristischen Fragmenten in den Massenspektren die erfolgreiche Metallierung des Aromaten bestätigt werden (Abbildung 3-42).



Schema 3-28: Erfolgreiche C-H-Aktivierung des Acetanilids **252** resultierend in den dimeren Pd-Komplexen **254** und **255**.

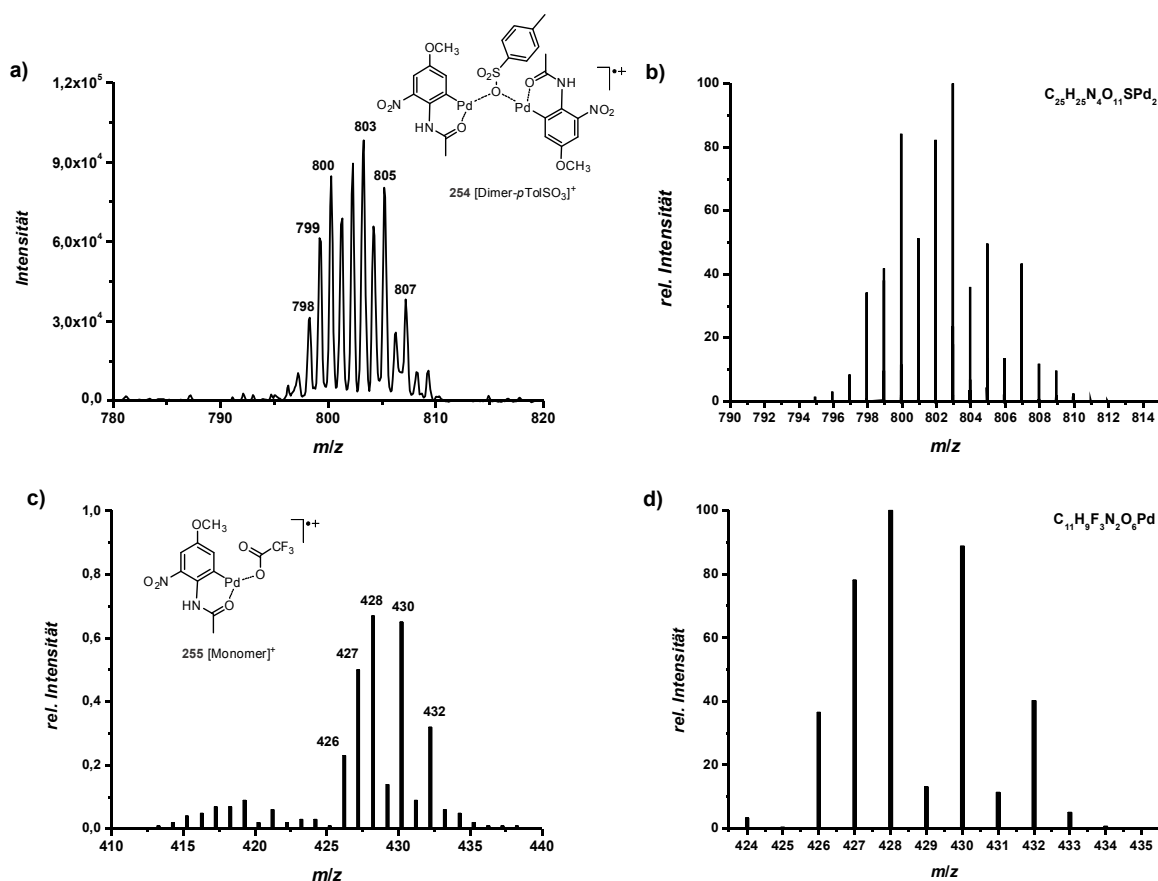
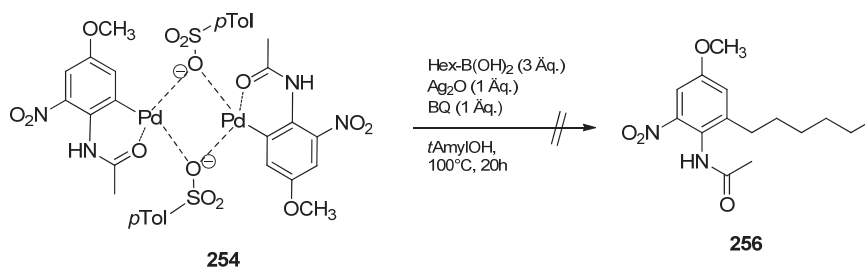


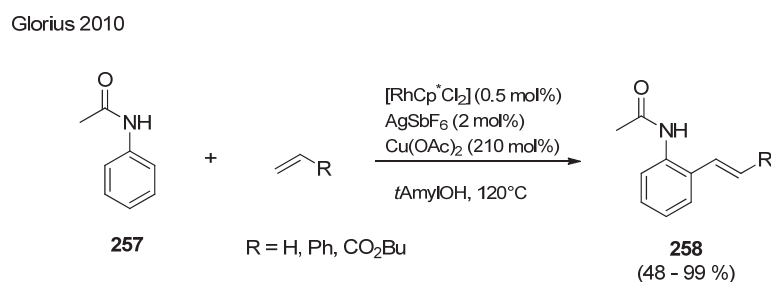
Abbildung 3-42: a) Ausschnitt des gemessenen ESI-Massenspektrum und b) berechnete Isotopenverteilung für ein Fragmentation des Pd-Komplexes **254**; c) Ausschnitt des gemessenen EI-Massenspektrum und d) berechnete Isotopenverteilung für ein Fragmentation des Pd-Komplexes **255**.

Allerdings konnte auch mit dem so definiert isolierten, palladierten Aromaten **254** keine Alkylierung nach Literaturprotokoll<sup>[159]</sup> erreicht werden (Schema 3-29). Dies legt nahe, dass der Transmetallierungsschritt hier problematisch ist. Inwieweit die NHAc-Gruppe als Direktor einen Einfluss auf diesen Schritt hat, ist nicht bekannt. In der Literatur finden sich häufiger Iminderivate (Hydroxylamin, Pyridin) als Direktor für diese Alkylierungsreaktionen.



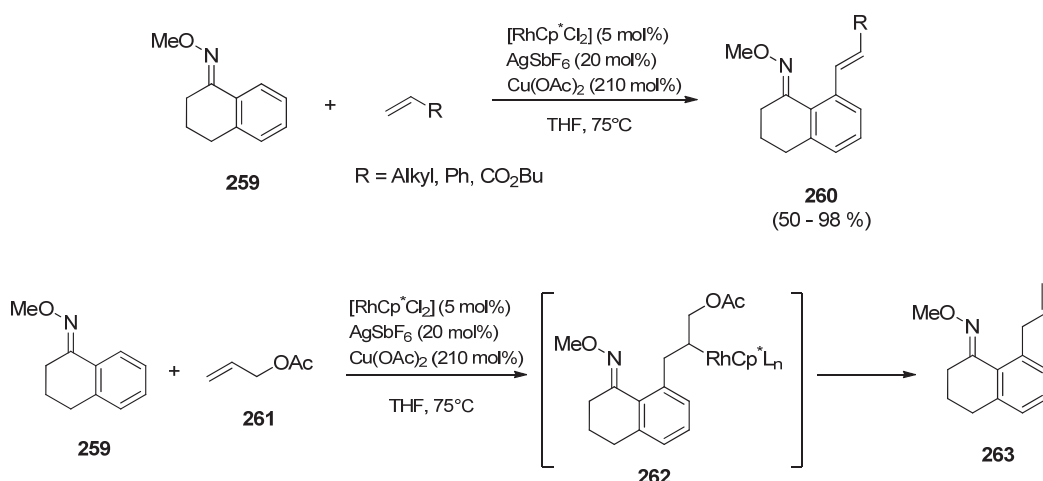
Schema 3-29: Versuchte Alkylierung mit dem isolierten Pd-Dimer **254**.

Nachdem die Alkylierung via C-H-Aktivierung mittels Pd-Chemie gescheitert war, wurde die C-H-Aktivierung durch Rhodium untersucht. Glorius et al. beschrieben im Jahr 2010 die Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Acetanilid **257** und Umsetzung mit Olefinen wie z. B. Acrylderivaten (Schema 3-30).<sup>[164]</sup> Über die Insertionsreaktion von aliphatisch substituierten Olefinen wie 1-Octen wird ein negatives Resultat berichtet.



Schema 3-30: Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Acetanilid **257** nach Glorius et al.<sup>[164]</sup>

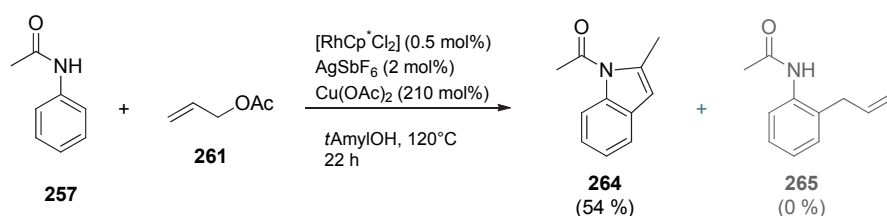
Im gleichen Jahr beschrieben Ellman et al. die gleichfalls Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Oximen wie **259** (Schema 3-31).<sup>[165]</sup> Durch den Wechsel der dirigierenden Gruppe ist mit ihnen bei Einsatz des gleichen katalytischen Systems auch die Insertionsreaktion aliphatisch substituierter Olefine möglich. Ebenfalls ist die Umsetzung mit Allylacetat **261** beschrieben, wobei das Acetat als Abgangsgruppe fungiert und am Aromaten **263** ein Propylenrest verbleibt. Als Intermediat ist das Metallorganyl **262** vorgeschlagen worden.



Schema 3-31: Rh-katalysierte C-H-Aktivierung des Hydroxylimins **259** nach Ellman et al.<sup>[165]</sup>

Basierend auf diesen Beispielen aus der Literatur entstand die Hypothese, dass an Acetanilid **257** eine ähnliche Umsetzung mit Allylacetat möglich sei. Wäre dies der Fall so könnten aliphatisch substituierte Allylacetate als Surrogat für die hier nach Glorius nicht stattfindende Insertionsreaktion von Olefinen dienen. Eine anschließende Hydrierung sollte dann den entsprechend alkylierten Aromaten liefern. Lautens et al. berichten in ähnlichem Kontext über die Pd-katalysierte Umsetzung von Aryliodiden mit substituierten Allylacetaten, wobei das Acetat nach der Heck-artigen Reaktion als Abgangsgruppe fungiert.<sup>[166]</sup>

Deshalb wurde in einem Testansatz Acetanilid **257** unter Verwendung des beschriebenen Katalysatorsystems mit Allylacetat **261** umgesetzt (Schema 3-32). Hier wurde jedoch nicht wie erwartet der propenylierte Aromat **265** sondern das 2-Methylindol **264** in 54 % Ausbeute isoliert. Eine analoge Umsetzung in THF bei 75°C führte zum gleichen Produkt, allerdings bei verminderter Ausbeute, bedingt durch unvollständigen Umsatz (nicht abgebildet). Es ist momentan unklar, wie die Cyclisierung zum Indolsystem mechanistisch genau abläuft.



Schema 3-32: Rh-katalysierte C-H-Aktivierung von Acetanilid **257** und Umsetzung mit Allylacetat zu 2-Methylindol **264**, erwartetes Acetanilid **265** grau dargestellt.

---

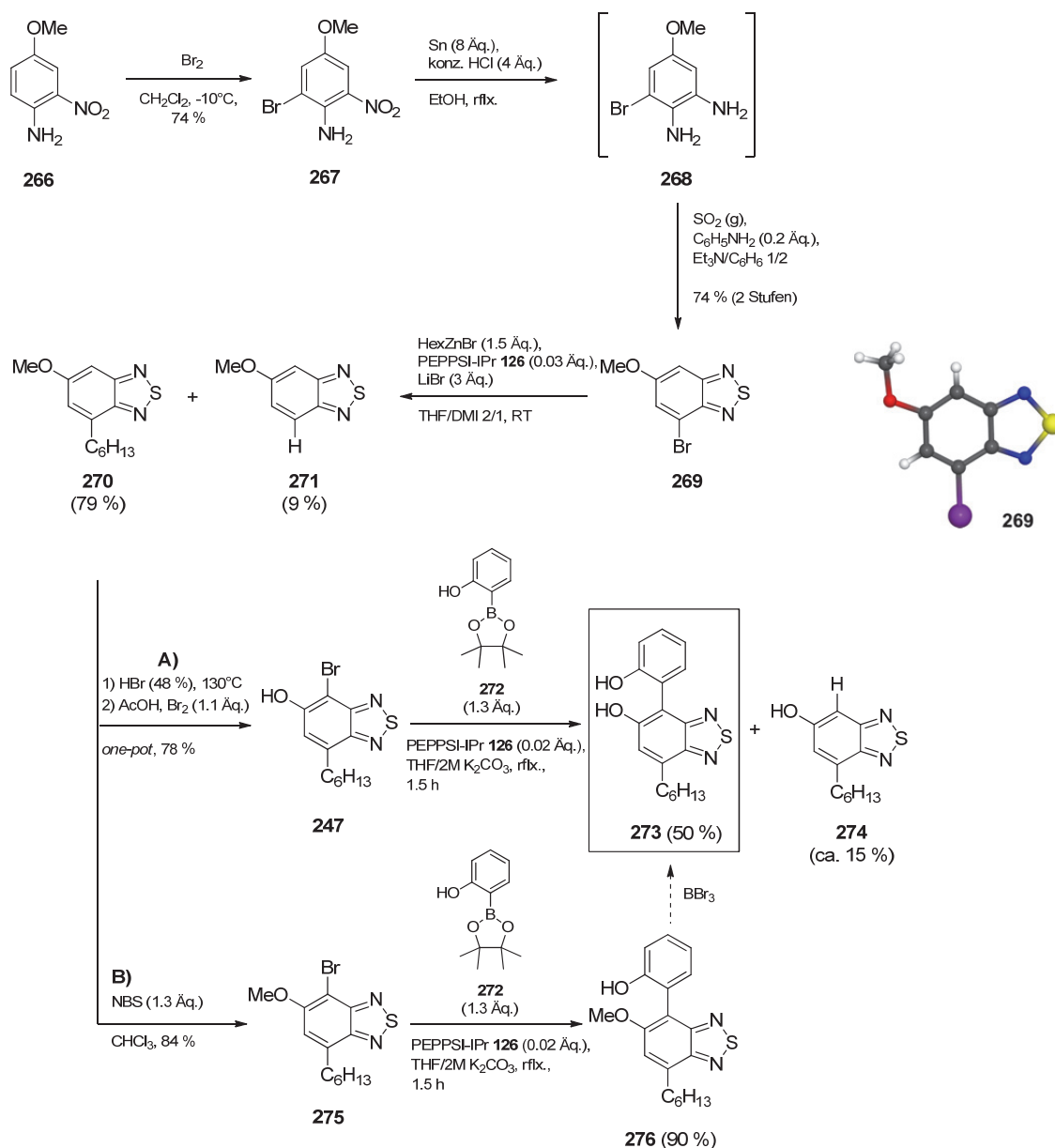
Eine Nutzung des Acetanilidrestes als Direktor zur Einführung der Alkylgruppe war somit nicht gegeben. Daher wurden die Bemühungen auf dieser Route eingestellt und die benötigten Alkyl- und Arylsubstituenten via Kreuzkupplungschemie eingeführt, wobei der Aromat vor der Reaktion entsprechend regioselektiv bromiert wurde (Kapitel 3.4.3).

### 3.4.3 Synthese der unsymmetrisch substituierten, biphenolartigen Diisocyanide **241** und **282**

Die für die Kreuzkupplungschemie zur Darstellung des Benzothiadiazols **273** notwendigen Halogensubstituenten wurde schließlich sequentiell an geeigneten Substraten eingebracht, um die oben angedeutete Problematik der Regioselektivität zu umgehen. So wurde eine Bromierung gleich auf der ersten Stufe am kommerziell günstig erhältlichen Nitroanilin **266** vorgenommen (Schema 3-33), welches alle notwendigen Heteroatomfunktionalitäten am Aromaten bereits mitbringt. Eine Schützung der Aminfunktion war nicht nötig, sodass eine Desaktivierung des Aromaten gegenüber einer elektrophilen aromatischen Substitution nicht gegeben war. Anschließend wurde mit elementarem Zinn die Nitrogruppe reduziert und durch Sättigung einer Lösung des rohen Diamins **268** mit SO<sub>2</sub> das Benzothiadiazol **269** in 74 % Ausbeute über zwei Stufen isoliert. Hier wurde der Reaktion Anilin als Promotor zugesetzt, wie es die Literatur<sup>[167]</sup> für Umsetzung von Diaminen mit elektronenarmen Substituenten beschreibt. Durch Kristallstrukturanalyse des Benzothiadiazols **269** konnte die korrekte Regiochemie der Substituenten für die weitere Funktionalisierung bestätigt werden. Nach der Schützung des Diamins **268** als Benzothiadiazol lieferte eine Negishi-Kupplung 79 % des alkylierten Benzothiadiazols **270** neben 9 % des dehalogenierten Aromaten **271**. Dieser Befund deckt sich mit den in Kapitel 3.3.2 (Seite 86, insbesondere Schema 3-10) beschriebenen Ergebnissen.

Für die weitere Umsetzung ergaben sich zwei Wege. Der Erste A) beinhaltet die Entschützung zum Phenol **247** mit HBr und anschließender Bromierung zum Bromphenol **247** in 78 % in einem Ein-Topf-Verfahren. Das freie Phenol **247** stellte sich allerdings als schwierig zu kreuzkuppelndes Substrat heraus. Insbesondere die Wahl des Transmetallierungsreagenzes war hier von entscheidender Bedeutung. Nachdem 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** unter verschiedenen Bedingungen nur zu Teilumsätzen führte (nicht abgebildet), gelang schließlich mit dem korrespondierenden Pinakolester **272** der vollständige Umsatz. Die Ausbeute von nur 50 % an bisphenolischen Benzothiadiazol **273** ist zusätzlich getrübt durch die Isolierung von ca. 15 % des

\_\_\_\_\_



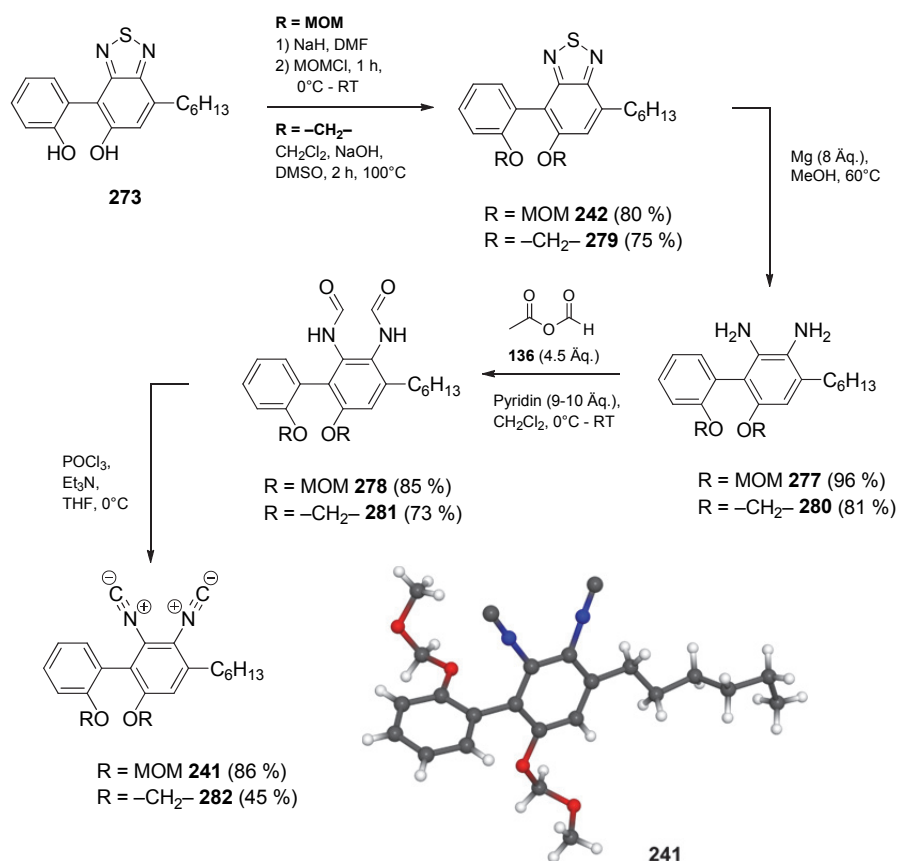
Schema 3-33: Synthese des Schlüsselintermediates Benzothiadiazol **273** durch schrittweise Kreuzkupplung; Kristallstruktur des Benzothiadiazols **269**, ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-Br = 1.883, C=C = 1.349, C-C = 1.425, C-C = 1.363.



---

Der zweite Weg **B**) begann mit der Bromierung des geschützten Phenols **270** durch NBS in 84 % Ausbeute. Die anschließende Kreuzkupplung am geschützten Arylbromid **275** mit Pinakolboronsäureester **272** gelang wie erwartet ohne Probleme in sehr guten 90 % Ausbeute. Eine analoge Umsetzung mit 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** war ebenso erfolgreich (nicht abgebildet). Dieses Ergebnis verdeutlicht nochmals, wie schwierig die Kreuzkupplung in Gegenwart der freien Hydroxygruppe zu realisieren war. Die dann noch ausstehende Entschützung von Benzothiadiazol **275** zum Bisphenol **273** wurde nicht weiter untersucht (gestrichelter Reaktionspfeil in Schema 3-33).

Nach der erfolgreichen Synthese des bisphenolischen Benzothiadiazols **273** wurden zwei verschiedene Schutzgruppen für das Biphenolfragment eingeführt (Schema 3-34). Die Einführung der bisher bewährten MOM-Schutzgruppe gelang in 80 % isolierter Ausbeute des Benzothiadiazols **242**. Aufgrund der schlechten Erfahrungen im Arbeitskreis<sup>[168]</sup> bei der Schützung des Biphenolfragmentes als Dioxepin wurde diese Reaktion in sehr viel kleinerem Maßstab durchgeführt. Das methylenverbrückte Biphenol **279** konnte jedoch in 75 % Ausbeute isoliert werden. Die reduktive Öffnung des Benzothiadiazolrings beider geschützter Bisphenole gelang mit Mg in MeOH, da hier mit dem vorher verwendeten System CoCl<sub>2</sub>/NaBH<sub>4</sub> nur unvollständiger Umsatz beobachtet wurde. Im Falle des MOM-geschützten Diamins **242** lag die Ausbeute am entschützten Produkt **277** bei 96 % und bei dem verbrückten Derivat **279** bei 81 % des Produktes **280**. Beide Diamine konnten in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Bisformamiden **278** und **281** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pyridin mit Essigsäureameisensäureanhydrid **136** umgesetzt werden. Die Dehydratisierung des BisMOM-geschützten Bisformamids **278** zum entsprechenden Diisocyanid **241** verlief mit sehr guten 86 % Ausbeute.



Schema 3-34: Synthese der bisphenolischen Diisocyanide **241** und **282** und Kristallstruktur des Monomers **241** (ausgewählte Bindungslängen [Å]: C-N = 1.39 bzw. 1.40, N≡C = 1.141 bzw. 1.151; ausgewählte Bindungswinkel [deg]: C-N-C = 176.5 bzw. 177.9)

Im IR-Spektrum liegt die Schwingung der Isocyanidfunktionen bei  $\tilde{\nu} = 2118 \text{ cm}^{-1}$  und die chemischen Verschiebungen der Isocyanidkohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 172.015 \text{ ppm}$  und  $\delta = 172.476 \text{ ppm}$ . Das Diisocyanid **241** ist etwas elektronenreicher als das Diisocyanid **209** ohne Sauerstoffunktionalität am zentralen Aromaten, aber nicht so elektronenreich wie das bishexyloxy-substituierte Diisocyanid **218**. Die Bindungslängen der Isocyanidgruppen in der Kristallstruktur des Monomers **241** mit  $d(\text{N}\equiv\text{C}) = 1.141 \text{ Å}$  und  $d(\text{N}\equiv\text{C}) = 1.152 \text{ Å}$ , sowie die Bindungslängen zum aromatischen Ring mit  $d(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}) = 1.39 \text{ Å}$  und  $d(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}) = 1.40 \text{ Å}$  sind vergleichbar mit den bisher gefundenen Abständen in phenolisch substituierten Diisocyaniden. Auch die gefundenen Bindungswinkel  $\angle(\text{C-N-C}) = 176.5^\circ$  und  $\angle(\text{C-N-C}) = 177.9^\circ$  liegen in dem bisher gefundenen Bereich. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, wovon ein Ausschnitt in Abbildung 3-43 zu sehen ist, kann die Rotationshinderung um die Biarylachse erkannt werden. Durch die Art der drei *ortho*-ständigen Substituenten ist die Rotationsbarriere so groß, dass selbst eine Temperaturerhöhung auf 380 K nicht zur Aufhebung und somit Koaleszenz der Linien führte.

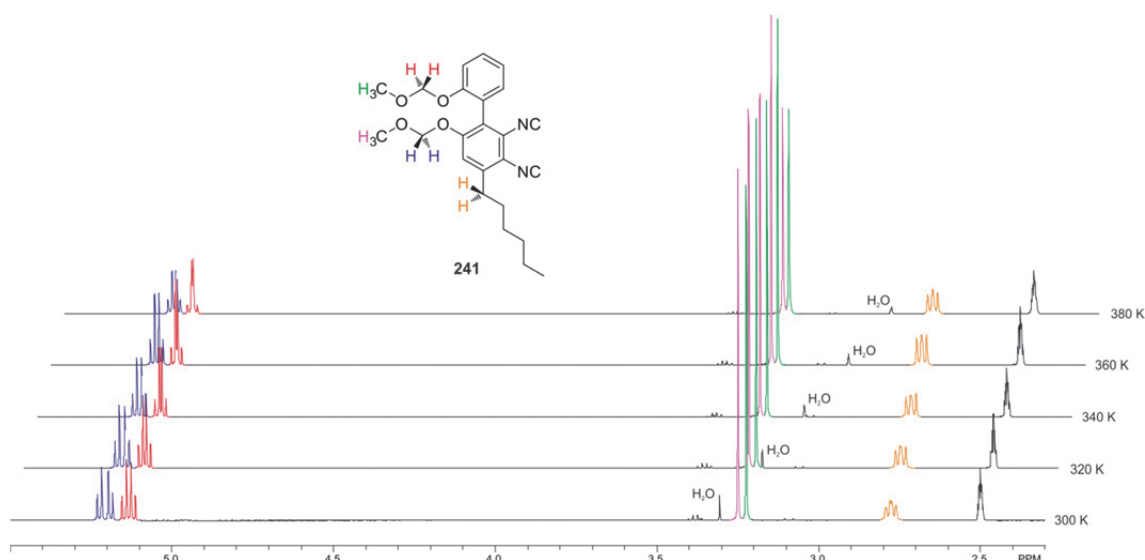


Abbildung 3-43: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums des Diisocyanids **241** in Abhängigkeit von der Temperatur.

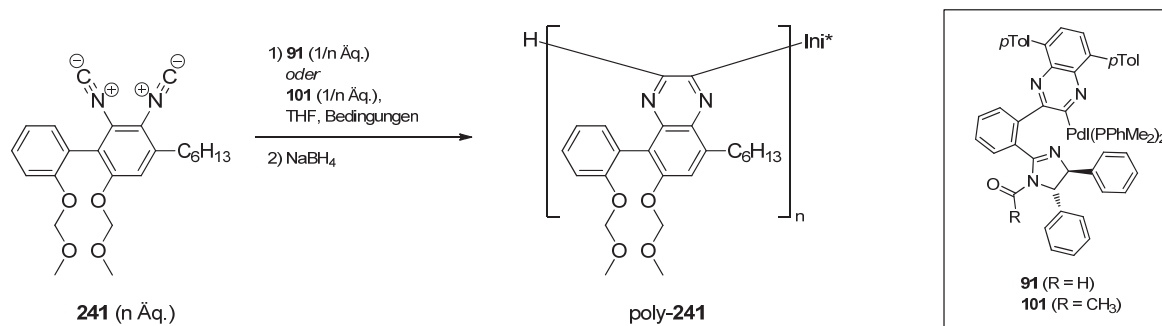
Die Dehydratisierung des cyclisch geschützten Bisformamids **281** lieferte das Diisocyanid **282** nur in, für phenolisch substituierte Derivate untypischen, moderaten 45 % Ausbeute. Im IR-Spektrum liegt die Schwingung der Isocyanidfunktionen bei  $\tilde{\nu} = 2118 \text{ cm}^{-1}$  und die chemischen Verschiebungen der Isocyanidkohlenstoffatome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = 173.699 \text{ ppm}$  und  $\delta = 174.852 \text{ ppm}$ . Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum wurde für die Methylengruppe des Dioxepinrings ein scharfes Singulett beobachtet. Sonst sind keine Anzeichen für eine eingeschränkte Rotation um die Biarylachse festzustellen. Die cyclische Struktur des Dioxepinfragmentes scheint keine lineare Verknüpfung der beiden Benzolringe zuzulassen. Stattdessen muss eine leicht gewinkelte Anordnung des Biarylsystems entlang der Verbindungsachse vorliegen, die die Konjugation beider Arylringe nachhaltig stört. Nur so sind die im Vergleich zu anderen phenolisch substituierten Diisocyaniden tieffeldigeren chemischen Verschiebungen der Isocyanidkohlenstoffatome zu erklären.

---

#### 3.4.4 Polymerisation der unsymmetrisch substituierten, biphenolartigen Diisocyanide **241** und **282** und Entschätzung der korrespondierenden Polymere

In Tabelle 3-15 sind die Ergebnisse der Polymerisation des Diisocyanids **241** zusammengefasst. Zwei erste Testpolymerisationen mit unterschiedlichen Monomernmengen führten zu keinem vollständigen Umsatz des Monomers **241** in fünf Tagen mit dem Pd-basierten Initiator **91** (Tabelle 3-15, #1, #2). Nach GPC-Analytik des isolierten polymeren Materials war ein 11-mer mit kleinem Polydispersitätsindex entstanden. Aus den CD-spektroskopischen Daten (Abbildung 3-44) konnte geschlossen werden, dass in beiden Fällen die Polymerisation mit sehr ähnlicher Gangselektivität verlaufen war. Der Kurvenverlauf wird wie im Falle der anderen unsymmetrisch substituierten Polychinoxaline von (*P*)-helikalen Oligomeren stammend interpretiert. Analog zu dem dort diskutierten Vorgehen wird das Maximum des CD-Spektrums bei 358 nm zum Vergleich der relativen Gangselektivität herangezogen (siehe Seite 100). In einem dritten Ansatz wurde unter Einstrahlung von Mikrowellen zur Polymerisationsbeschleunigung für 12 h gerührt (#3). Allerdings konnte auch hier kein vollständiger Umsatz festgestellt werden, sondern wiederum nach GPC-Analytik ein 9-mer isoliert werden. Der Vergleich des anisotropen Faktors  $g_{\text{abs}}$  mit den Polymerisationsansätzen bei RT zeigt, dass die Polymerisation unter Mikrowelleneinstrahlung eine geringere Gangselektivität aufweist.

Tabelle 3-15: Polymerisation des Diisocyanids **241** unter verschiedenen Bedingungen.



#	M/I <sup>[a]</sup>	Initiator <sup>[b]</sup>	Bedingungen	Ausbeute [%]	$M_p$ <sup>[c,d]</sup> [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PDI <sup>[e]</sup>	$[\theta]$ <sup>[f]</sup> [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ <sup>[g]</sup> [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{abs}$ <sup>[h]</sup> [10 <sup>-3</sup> ]
1	40/1	<b>91</b>	5 d RT <sup>[i]</sup>	39 <sup>[j]</sup>	5200	11	1.16	8555	6542	0.39
2	40/1	<b>91</b>	5 d RT <sup>[i]</sup>	26 <sup>[j]</sup>	5800	12	1.14	8695	7981	0.33
3	40/1	<b>91</b>	12 h MW <sup>[i,k]</sup>	18 <sup>[j]</sup>	4200	9	1.12	6563	10278	0.19
4	20/1	<b>91</b>	10 d RT	78 <sup>[j]</sup>	4200	9	1.11	9356	7712	0.37
5	25/1	<b>91</b>	7 d RT	73 <sup>[j]</sup>	4700	10	1.14	8979	8086	0.34
6	20/1	<b>101</b>	8 d RT	66 <sup>[j]</sup>	3700	8	1.18	7466	7391	0.31

[a] Monomer **241**/Initiator **91**-Verhältnis; [b] Initiator **91** erzeugt durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Dimethylphenylphosphan **308** zu dem Gemisch **118/91**; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 358 nm; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 358 nm; [h] anisotroper Faktor @ 358 nm; [i] unvollständiger Umsatz des Monomers; [j] nach präparativer GPC; [k] Reaktion unter Mikrowellen-einstrahlung; [l] nach Umfällen aus MeOH.

Aus diesen ersten drei Ansätzen ist deutlich zu erkennen, dass das Monomer **241** eine viel geringere Polymerisationsneigung aufweist als z. B. das Bis(*p*-tolyl)-substituierte Monomer **95** (M/I = 40/1, 5 d, RT, od. 3 h, Mikrowelle 60°C<sup>[58a]</sup>). Durch Reduktion des Monomer/Initiator-Verhältnis auf M/I = 20/1 und eine Verdoppelung der Reaktionszeit auf 10 d konnte schließlich vollständiger Umsatz des Monomers **241** erzielt werden und das Polymer poly-**241** in guten 78 % Ausbeute isoliert werden (#4). Nach GPC-Analytik war trotz der langen Reaktionszeit ein Polymer mit enger Molmassenverteilung entstanden, und auch die chiroptischen Daten bestätigten einen gangselektiven Verlauf der Polymerisation vergleichbar mit den ersten beiden Ansätzen #1 und #2 (Tabelle 3-15). Eine geringfügige Erhöhung des Monomer/Initiator-Verhältnisses auf M/I = 25/1 konnte in einem vergleichbaren Zeitraum auch noch umgesetzt werden (#5). Der Einsatz des acylierten Pd-Initiators **101** zeigte wie erwartet eine vergleichbare Performance bei der Polymerisation (#6). Die in diesen beiden letzten Einträgen angesprochenen Polymere poly-**241** unterscheiden sich nach GPC-Analytik, CD- und UV-Spektroskopie kaum von den vorher durch Polymerisation bei RT erhaltenen Polychinoxalinen poly-**241**. Alle CD-Spektren sowie der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit der Wellenlänge für die Polychinoxaline poly-**241** sind in Abbildung 3-44 und Abbildung 3-45 dargestellt.

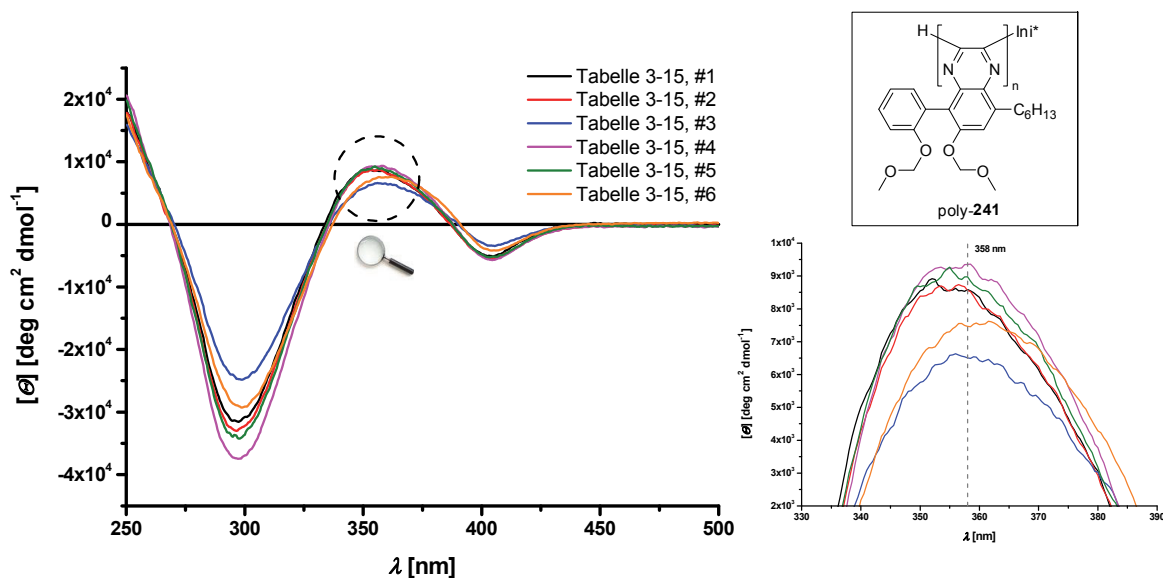


Abbildung 3-44: CD-Spektren der Polymere poly-**241** aus Tabelle 3-15 (Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die für den Vergleich ausgewählte Bande bei 358 nm.

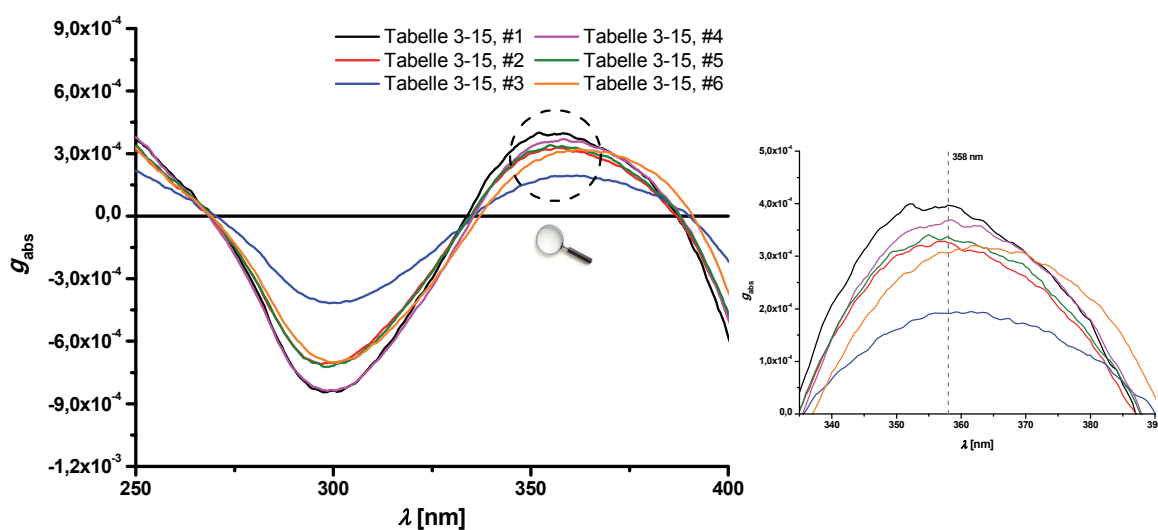


Abbildung 3-45: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  der Polymere poly-**241** aus Tabelle 3-15 in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Lösungsmittel  $\text{CHCl}_3$ ). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die für den Vergleich ausgewählte Bande bei 358 nm.

Durch die Aufnahme temperaturabhängiger CD-Spektren konnte auch für diese Klasse der phenolisch substituierten Polychinoxaline die konfigurate Stabilität der Helix bestätigt werden (Abbildung 3-46). Die geringfügigen Änderungen die im CD-Spektrum markiert sind, stellten sich als voll reversibel durch erneute Aufnahme eines Spektrums bei  $-10^\circ\text{C}$  (gestrichelte schwarze Linie) heraus.

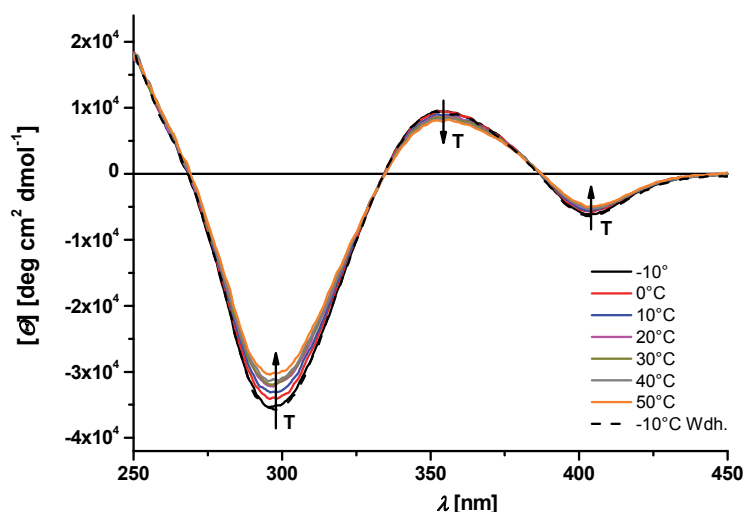
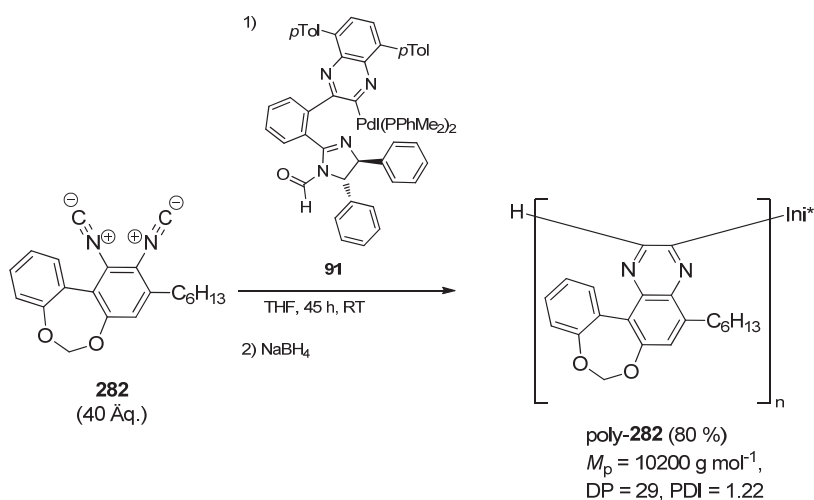


Abbildung 3-46: Temperaturabhängige CD-Spektren des Polymers poly-**241** (Tabelle 3-15, #2,  $2.21 \text{ mg}/100 \text{ mL CHCl}_3$ ).

Während sich die Polymerisation des Diisocyanids **241** als sehr langsam fortschreitend herausstellte, verlief die Polymerisation des cyclischen Analogons Diisocyanid **282** ohne Probleme (Schema 3-35). Innerhalb von 45 h konnte vollständiger Umsatz festgestellt und nach präparativer GPC ein deutlich längerkettiges Polymer poly-**282** in 80 % Ausbeute isoliert werden. Der PDI ist geringfügig größer als bei den vorher isolierten strukturanalogen Polymeren poly-**241**.



Schema 3-35: Polymerisation des Dioxepin-haltigen Diisocyanids **282** bei Raumtemperatur.

Das CD- und UV-Spektrum des Polymers **282** ist in Abbildung 3-47 zu sehen. Der anisotrope Faktor bei einer Wellenlänge von 357 nm wurde zu  $g_{\text{abs}} = 0.38 \cdot 10^{-3}$  bestimmt.

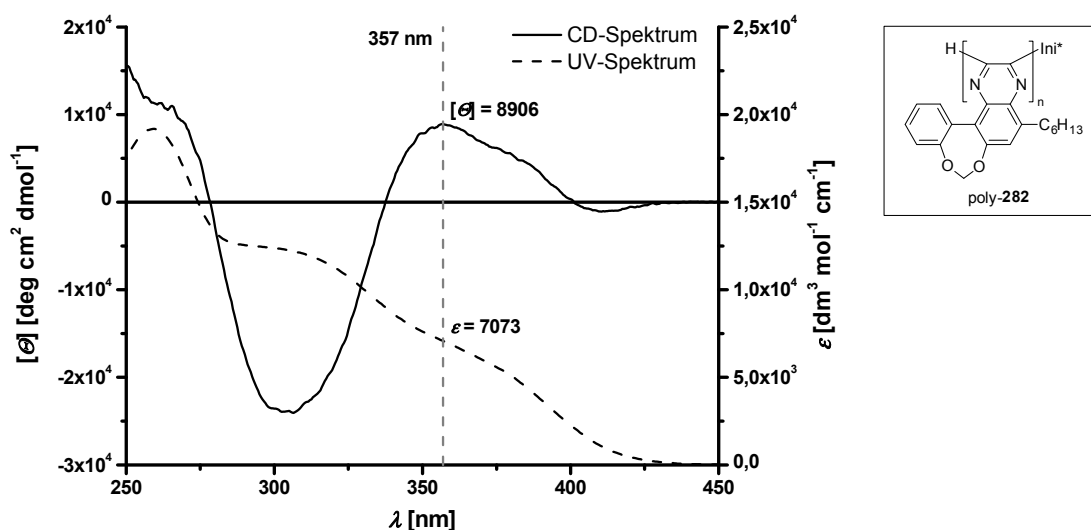


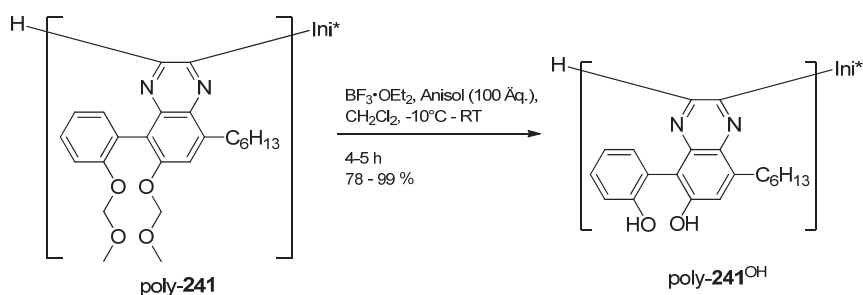
Abbildung 3-47: CD- und UV-Spektrum des Polymers poly-**282** (1.65 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ). Das Maximum des CD-Spektrums bei 357 nm ist mit einer gestrichelten Linie markiert.



Offensichtlich hat die Methylenverbrückung der Phenolgruppe einen sehr positiven Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des Monomers **282** verglichen mit dem BisMOM-geschützten Monomer **241**. Durch die Verbrückung wird die gravierend störende Phenolfunktion in 2'-Position aus der räumlichen Umgebung einer Isocyanidfunktion entfernt, wodurch der sterische Anspruch sinkt. Dadurch verbessert sich die Interaktion mit dem Pd-Zentrum des wachsenden Kettenendes, was effektiv in einer schnelleren Polymerisation resultiert. Das Monomer **282** ist von seinem Reaktionsverhalten quasi als Hybrid des Bis(*p*-tolyl)-substituierten Monomers **95** und dem Bismethyl-substituierten Monomer **92** aufzufassen. Leider wurde aufgrund der im Arbeitskreis vorhandenen schlechten Erfahrung mit der Reaktion zur Einführung der Schutzgruppe nur eine geringe Menge des Methylen-geschützten Monomers **282** hergestellt.

Das bisMOM-geschützte Polymer poly-**241** wurde mit BF<sub>3</sub>-Etherat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entschützt (Tabelle 3-16). Schon kurz nach der Zugabe der Lewis-Säure konnte eine rasche Trübung der Reaktionslösung und das Ausfallen eines rötlichen Festkörpers beobachtet werden. Das entschützte Polymer poly-**241**<sup>OH</sup> ist lediglich in polaren Lösungsmittel löslich, die die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke erlauben. THF, DMF, DMSO und MeOH sind hier als Lösungsmittel geeignet.

Tabelle 3-16: Entschützung des Polymers poly-**241** mit BF<sub>3</sub>-Etherat.



#	Edukt DP <sup>[a]</sup>	$g_{\text{abs}}^{\text{[b]}}$ [10 <sup>-3</sup> ]	Ausbeute [%]	$M_p^{\text{[c,d]}}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	DP	PD <sup>[e]</sup>	$[\theta]^{\text{[f]}}$ [deg cm <sup>2</sup> dmol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon^{\text{[g]}}$ [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$g_{\text{abs}}^{\text{[h]}}$ [10 <sup>-3</sup> ]
1	8	0.31	97	305000	[i]	1.24	8821	6790	0.39
2	9	0.37	78	3149000	[i]	1.05	9534	6698	0.43
3	10	0.34	99	396000	[i]	1.30	7742	6274	0.37

[a] Anhand der GPC-Daten berechnete Kettenlänge des eingesetzten Polymers; [b] anisotroper Faktor des Eduktpolymers in CHCl<sub>3</sub>; [c] molare Masse am Peakmaximum; [d] bestimmt durch GPC (PS Standard); [e]  $M_w/M_n$ ; [f] molare Elliptizität @ 373 nm in CHCl<sub>3</sub>; [g] molarer Extinktionskoeffizient im UV-Spektrum @ 373 nm in CHCl<sub>3</sub>; [h] anisotroper Faktor @ 373 nm; [i] nicht bestimmt, weil die Wechselwirkungen des Polymers mit dem Säulenmaterial ein scheinbar größeres Molekulargewicht erzeugen.

---

Die Entschützung wurde durch das Verschwinden der Signale der Methylenprotonen der MOM-Gruppe bei  $\delta = 4.9$  ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und der Beobachtung einer breiten Bande bei  $\tilde{\nu} = 3516\text{ cm}^{-1}$  für die charakteristische OH-Schwingung im IR-Spektrum verifiziert. Bei der Aufnahme eines GPC-Chromatogramms in THF kam es zu starken Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Säulenmaterial. Als Resultat erscheint das Polymer poly-**241**<sup>OH</sup> mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung. Durch die Aufnahme eines Chromatogramms in DMF als Eluent konnte dieser Effekt deutlich minimiert werden, allerdings scheint das entschützte Polymer trotzdem ein größeres Molekulargewicht zu besitzen als das korrespondierende Eduktpolymer. Es handelt sich hier natürlich nicht um eine tatsächliche Vergrößerung des Molekulargewichts, sondern um ein Artefakt der Messung. Nach der Entschützung steigt die Polarität des untersuchten Polymers stark an, und gleichzeitig nimmt sein hydrodynamisches Volumen bei der Messung zu.

Die CD-Spektren und der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit der Wellenlänge sind in Abbildung 3-48 und Abbildung 3-49 zu sehen. Wie bei den anderen phenolisch substituierten Polychinoxalinen konnte auch hier eine bathochrome Verschiebung der Banden nach der Entschützungsreaktion beobachtet werden. So verschiebt sich das Maximum im CD-Spektrum von 358 nm auf 373 nm. Gleichzeitig lässt sich festhalten, dass der anisotrope Faktor  $g_{\text{abs}}$  bei Donor-Substitution am Chinoxalinfragment nicht kleiner wird als bei Polymer poly-**209**<sup>OH</sup> beobachtet (vgl. Kapitel 3.3.5, Seite 114). D. h. hier handelt es sich um eine Materialeigenschaft; inwieweit eine Racemisierung durch  $\text{BF}_3$ -Etherat eingeleitet wird konnte nicht bestimmt werden.

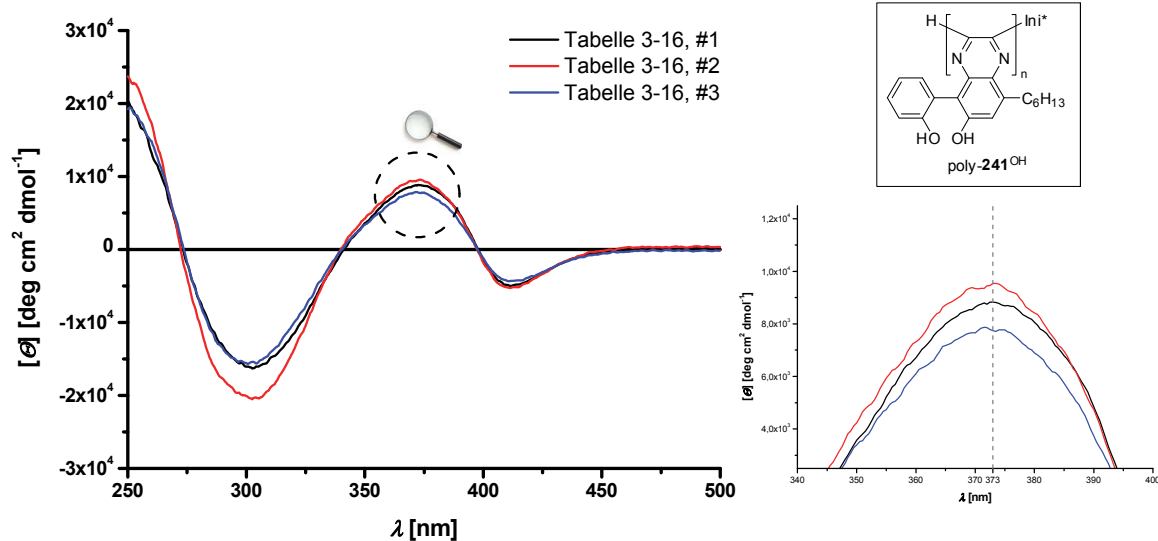


Abbildung 3-48: CD-Spektren der entschützten Polymere poly-**241**<sup>OH</sup> (Tabelle 3-16, Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>).

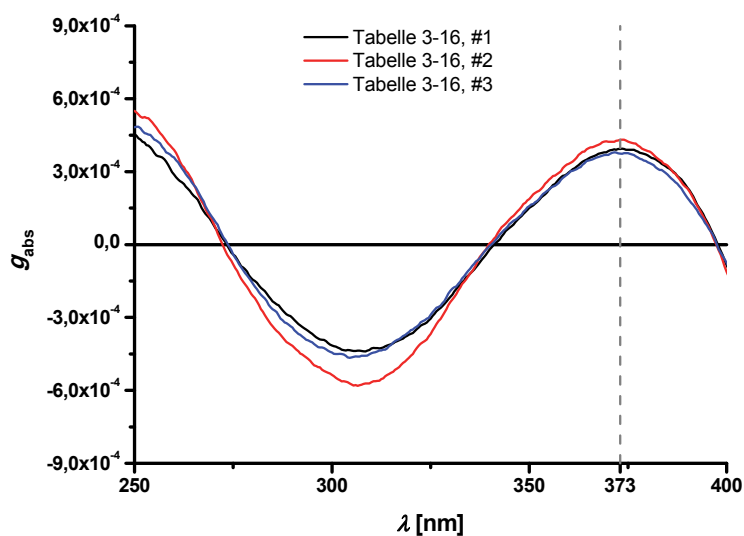


Abbildung 3-49: Anisotroper Faktor  $g_{\text{abs}}$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge der entschützten Polymere poly-**241**<sup>OH</sup> (Tabelle 3-16, Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>).

Auch die entschützten Polymere poly-**241**<sup>OH</sup> zeigten nur geringe reversible Veränderungen bei der Aufnahme temperaturabhängiger CD-Spektren (Abbildung 3-50).

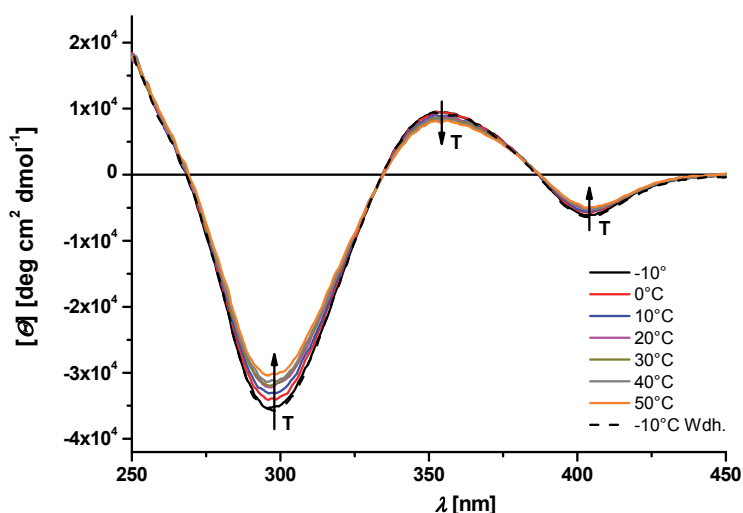


Abbildung 3-50: Temperaturabhängige CD-Spektren von poly-**241**<sup>OH</sup> (2.08 mg/100 mL, Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>).

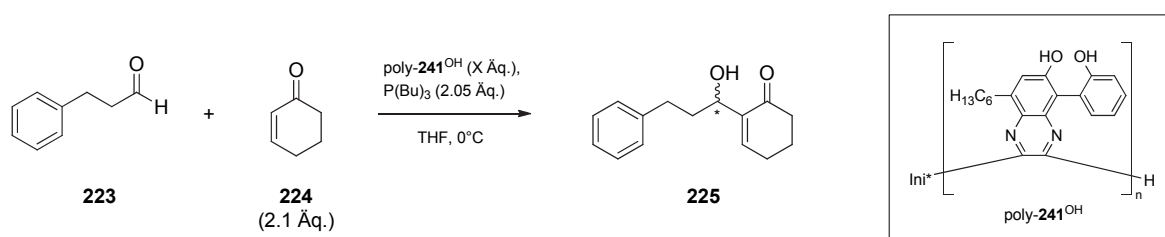
### 3.4.5 Katalyseexperimente mit dem biphenolhaltigen Polychinoxalin **241**<sup>OH</sup>

Durch die erfolgreiche Entschützung war trotz der geringen Polymerisationsgeschwindigkeit des zugrundeliegenden Monomers **241** die Synthese eines helikal chiralen Polychinoxalins gelungen, welches entlang des Rückgrates das dominante Strukturmotiv des 2,2'-Biphenols aufweist. Die in Kapitel 3.3.7.3 vorgestellte Diels-Alder-Reaktion war ein wesentlicher Motivationspunkt für die Synthese des Polymers poly-**241**<sup>OH</sup>. Daher wurde zunächst die Synthese des korrespondierenden Aluminium-Komplexes versucht. Diese scheiterte jedoch an dessen Unlöslichkeit in apolaren Lösungsmitteln, trotz der wie in Kapitels 3.3.7.3 beschriebenen Vorgehensweise (vgl. auch Schema 3-24). Die Diels-Alder-Reaktion in einem polaren Lösungsmittel wurde wegen der zu erwartenden Konkurrenz des Lösungsmittels und des Dienophils um das Al-Zentrum nicht durchgeführt. Maßgebende Ursache ist hier natürlich schon die Unlöslichkeit des Liganden in apolaren Lösungsmitteln.

### 3.4.5.1 Polychinoxalin poly-**241**<sup>OH</sup> in der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion

Als erste Testreaktion auf dem Gebiet der Organokatalyse wurde die schon in Kapitel 3.3.7.1 vorgestellte Morita-Baylis-Hillman Reaktion ausgewählt. Viele organokatalytische Reaktionen werden in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Chloroform durchgeführt, während die hier untersuchte Morita-Baylis-Hillman Reaktion in THF abläuft. In diesem Lösungsmittel ist das Polymer poly-**241**<sup>OH</sup> gut löslich, und die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind in Tabelle 3-17 zusammengefasst.

Tabelle 3-17: Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch das Polymer poly-**241**<sup>OH</sup>.



#	Katalysator	Äq.	Zeit [h]	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1	poly- <b>241</b> <sup>OH</sup>	0.04	36	41	<i>rac</i>
2	poly- <b>241</b> <sup>OH</sup>	0.1	38	29	<i>rac</i>
3	poly- <b>241</b> <sup>OH</sup>	0.05	36	44	<i>rac</i>

[a] Isolierte Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie; [b] bestimmt durch chirale HPLC.

Der Einsatz von 0.04 Äquivalenten bezogen auf eine Wiederholungseinheit des Polymers poly-**241**<sup>OH</sup> lieferte das Produkt **225** in 41 % Ausbeute (Tabelle 3-17, #1). Die Ausbeute ist sechs Prozentpunkte größer als bei Verwendung des Polymers poly-**209**<sup>OH</sup>, was auf die Präsenz des Biphenolfragmentes zurückgeführt werden kann. Trotzdem wird die Performance des niedermolekularen Analogons (*R*)-BINOL (*R*)-**84** (74 % Ausbeute, 32 %*ee*)<sup>[21]</sup> nicht erreicht, zumal das Produkt **225** racemisch anfiel. Bei der Verwendung von 0.1 Äquivalenten des Polymers poly-**241**<sup>OH</sup> wurden nur 29 % des Produktes isoliert (#2). Der Einbruch in der Ausbeute ist v. a. auf das Ausfallen eines Niederschlages zu Anfang der Reaktion zurückzuführen. Dieser trat auf, wenn eine Lösung des Polymers poly-**241**<sup>OH</sup> und 2-Cyclohexenon **224** mit Tributylphosphan versetzt wurde. Möglicherweise bestand dieser Niederschlag aus einem Addukt des zwitterionischen Michaelproduktes und dem Polymer poly-**241**<sup>OH</sup>, zusammengehalten durch Wasserstoffbrückenbindungen. Je mehr Katalysator

---

verwendet wurde, umso länger dauerte es bis wieder eine homogene Reaktionslösung vorlag und alle Reaktanden für die Reaktion zur Verfügung standen. Ein weiteres Experiment mit 0.05 Äquivalenten poly-**241**<sup>OH</sup> (#3) bestätigte diesen Verdacht, denn hier löst sich der Niederschlag bereits nach 20 Minuten während dies bei 0.1 Äquivalenten auf einer Zeitskala von mehreren Stunden geschieht. Mit 44 % Ausbeute an Alkohol **225** konnte das Experiment aus #1 reproduziert werden.

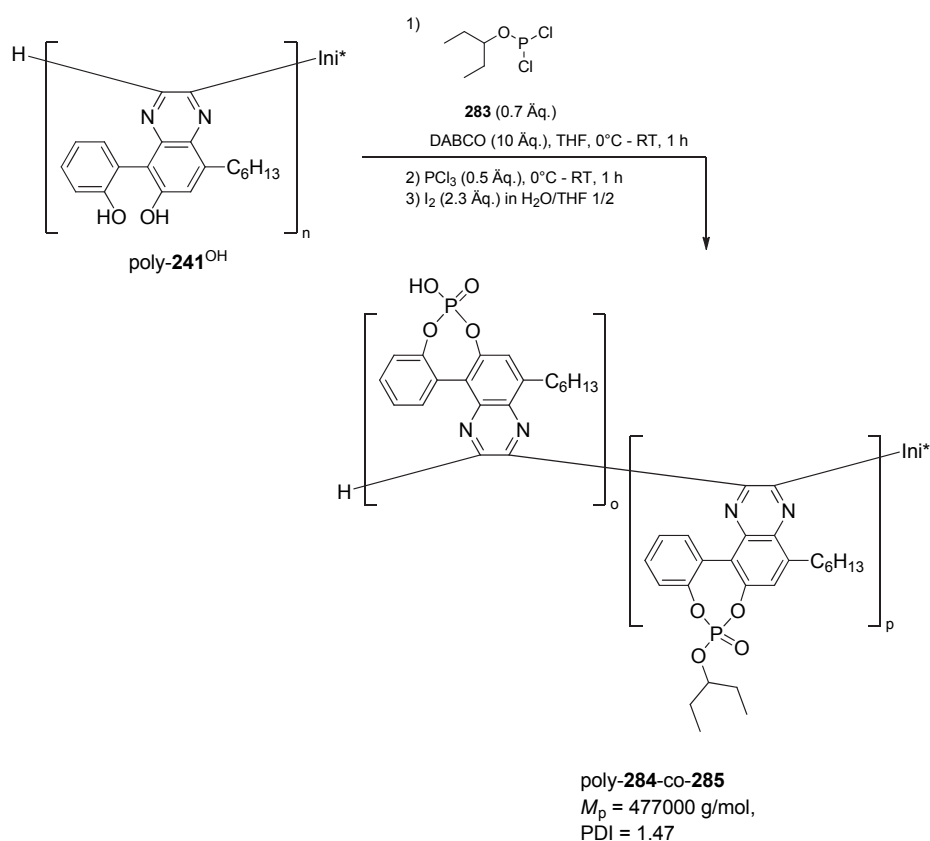
#### 3.4.5.2 Modifikation des Polychinoxalins poly-**241**<sup>OH</sup> zu einem polymeren Phosphorsäurederivat und Einsatz in der Reduktion von Iminen

Das Biphenolfragment bietet die Möglichkeit weitere Modifikationen am Polymer vorzunehmen. Das genannte Strukturfragment findet sich in Phosphorsäurederivaten,<sup>[100]</sup> die als Organokatalysatoren große Aufmerksamkeit erzielten, sowie in Phosphiten oder Phosphoramiditen, die als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen zahlreiche Einsatzmöglichkeiten finden. Hier werden aber meist zwei Äquivalente pro Metallzentrum benötigt und daher wurde versucht, ausgehend von poly-**241**<sup>OH</sup> ein polymeres Analogon zu den erstgenannten Phosphorsäurederivaten zu synthetisieren. Durch die große Robustheit der helikalen Überstruktur der Polychinoxaline wurde eine deutlich geringere Racemisierungstendenz durch das Entstehen eines Polyelektrolyten als bei dynamischen Strukturen wie den Polyisocyanaten erwartet.<sup>[58b]</sup> Außerdem sollte durch Teilalkylierung der Anteil der Wiederholungseinheiten mit einer freien Phosphorsäure entlang des Rückgrates verdünnt werden. So sollte eine potentiell auftretende Ladungsabstoßung durch das Entstehen eines Polyelektrolyten entlang des Rückgrates zusätzlich minimiert werden.

Zur synthetischen Realisierung dieses statistischen Copolymers in Lösung wurde zunächst die Inkorporation des Phosphoratoms durch die Synthese des entsprechenden Phosphits und nachfolgende Oxidation in Betracht gezogen. Dieses Vorgehen ist aus der Synthese von Nukleosidmonophosphorsäuretriestern bekannt.<sup>[169]</sup> Umsetzungen von Chlorphosphorsäureestern mit Alkoholen oder Wasser verlaufen meist nicht glatt, während die korrespondierenden Chlorophosphite eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen. Die Reaktion am Polymer sollte mit sehr guter Effizienz ablaufen, um eine vollständige Inkorporation des Phosphors an allen Biphenolfragmenten entlang des Polymerrückgrates sicher zu stellen. Zunächst war daher die Umsetzung des polymeren Biphenols mit einem Dichloroalkylphosphit vorgesehen, um einerseits die Löslichkeit des Polymers zu verbessern und andererseits geschickt die räumliche Trennung der freien Phosphorsäure vorzunehmen.

Letztere sollte durch Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  an den verbliebenen freien Stellen und nachfolgende oxidative Hydrolyse generiert werden.

Gemäß dieses Vorhabens wurde das Biphenol-haltige Polymer **poly-241**<sup>OH</sup> in THF vorgelegt und mit DABCO als Base versetzt (Schema 3-36). Es wurde in hoher Verdünnung und mit dieser Base gearbeitet, da bei der Zugabe von Triethylamin das Ausfallen des Polymers beobachtet wurde. Anschließend wurden sukzessive Dichlor-3-pentylphosphit **283** als Lösung in THF und nach 1 h Reaktionszeit  $\text{PCl}_3$  ebenfalls in THF zugegeben. Bei dieser Sequenz konnte das Ausfallen eines farblosen Festkörpers beobachtet werden. Anschließend wurde mit Iod in Wasser/THF-Lösung das Reaktionsgemisch titriert, bis die Farbe des Iods Bestand hatte. Nach Aufarbeitung und Trocknen im Exsikkator wurde das statistische Copolymer **poly-284-co-285** als orange-rötlicher Festkörper isoliert. Das Polymer löste sich gut in THF, MeOH, DMSO und DMF. Die geringe Löslichkeit des Eduktpolymers in  $\text{CHCl}_3$  für z. B. die CD-Spektroskopie ist nicht mehr gegeben, sodass hier durch Zusatz von DMSO vollständige Löslichkeit erreicht wurde.



Schema 3-36: Synthese des statistischen polymeren Phosphorsäurederivates **poly-284-co-285** durch Modifikation am Polymer.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des isolierten Phosphorsäurederivates poly-**284-co-285** ist ein breites Signal bei  $\delta = 2.5$  ppm zu erkennen. Auf die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMBC-Spektrums wurde aufgrund der schnellen Relaxation der Phosphoratome im Polymer und damit verbundenem geringen Signal/Rauschen-Verhältnis verzichtet. Das IR-Spektrum weist neben der intensivsten breiten Bande bei  $\tilde{\nu} = 3442\text{ cm}^{-1}$  der OH-Schwingung eine weitere neue Bande bei  $\tilde{\nu} = 1020\text{ cm}^{-1}$  auf, die der P-O-Alkyl-Schwingung zugeordnet wurde. Anhand dieser Indizien konnte eine Modifikation zum phosphorhaltigen Copolymer wahrscheinlich gemacht werden. Das Copolymer zeigte nach der Synthese das in Abbildung 3-51 zu sehende CD- und UV-Spektrum. Gegenüber dem Eduktpolymer lässt sich festhalten, dass die Intensität der Banden im CD- und auch im UV-Spektrum abgenommen hat. Das Maximum im CD-Spektrum hat eine geringe hypsochrome Verschiebung von 373 nm nach 370 nm erfahren. Dies lässt sich durchaus mit dem geringeren Donorvermögen der Hydroxyfunktionalitäten nach Modifikation zum Phosphorsäureester in Einklang bringen. Der anisotrope Faktor bei einer Wellenlänge von 370 nm wurde zu  $g_{\text{abs}} = 0.28 \cdot 10^{-3}$  bestimmt. Wie bei dem Eduktpolymer poly-**241**<sup>OH</sup> konnte auch hier durch die Aufnahme temperaturabhängiger CD-Spektren keine große Veränderung beobachtet werden (Abbildung 3-52). Das modifizierte Phosphorsäurederivat weist also ebenfalls eine stabile Überstruktur auf.

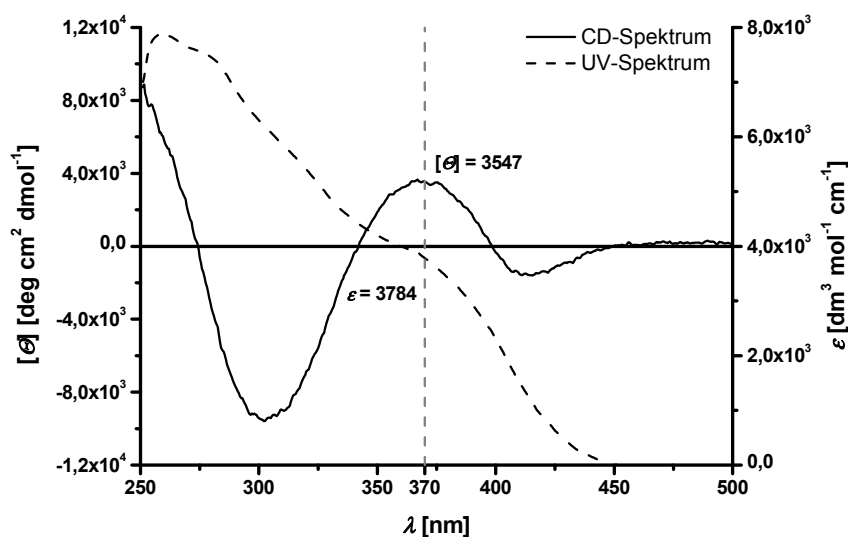


Abbildung 3-51: CD- (durchgezogene Linie) und UV-Spektrum (gestrichelte Linie) des Copolymers poly-**284-co-285** (2.18 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$  96/4, v/v).



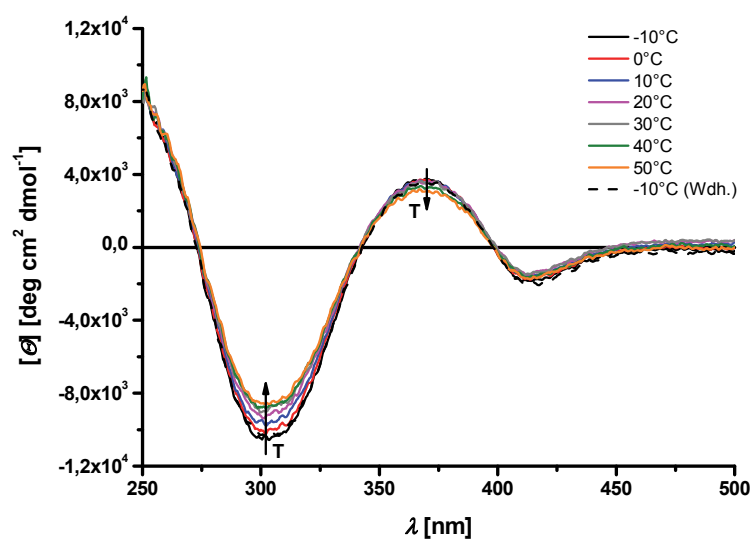


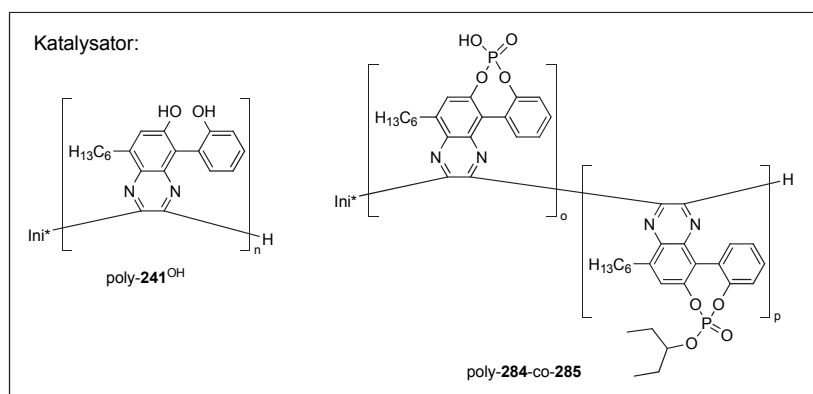
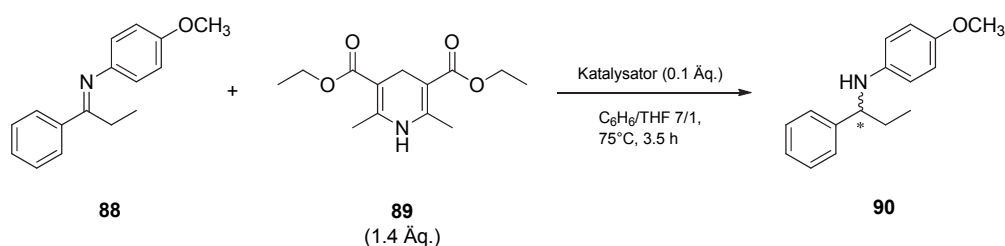
Abbildung 3-52: Temperaturabhängige CD-Spektren des Copolymers poly-**284-co-285** (2.18 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>/DMSO 96/4, v/v).

Chirale Phosphorsäurederivate werden katalytisch als starke Brønsted-Säuren in Reaktionen wie z. B. der Addition von Nukleophilen an Aldimine, der Aza-Diels-Alder-Reaktion oder Transferhydrierungen eingesetzt.<sup>[100b]</sup> Allen Reaktionen ist die Aktivierung einer Imingruppe im Substrat durch Protonierung in einem apolaren Lösungsmittel gemein. Die Transferhydrierungen werden im Gegensatz zu den anderen Reaktionen nicht bei Raumtemperatur oder tiefer Temperatur durchgeführt, sondern unter Erwärmen des Reaktionsgemisches.<sup>[170]</sup> Dabei wurde auch die Durchführung in polaren Lösungsmitteln untersucht.<sup>[170-171]</sup> Diese war zwar prinzipiell möglich, aber in polaren Lösungsmitteln wurden längere Reaktionszeiten verzeichnet. Über den Wechsel zu dem polaren Lösungsmittel THF aufgrund der Unlöslichkeit des Eduktes ist auch berichtet worden.<sup>[172]</sup> Rueping et al. berichten außerdem über die katalytische Aktivität eines von BINOL **84** abgeleiteten Phosphorsäurederivates, welches in einer quervernetzten Polystyrolmatrix eingebettet wurde.<sup>[173]</sup>

Obwohl das polymere Phosphorsäurederivat poly-**284-co-285** nicht löslich in apolaren Lösungsmitteln war, schien die Transferhydrierung trotzdem als geeignete Testreaktion. Durch Anlösen in einem polaren Lösungsmittel wie THF und Hochverdünnen auf die geeignete Konzentration zur Durchführung mit Benzol und Erwärmen auf 75°C sollte hier der Katalysator in ausreichender Konzentration in Lösung vorliegen.

Als Substrat zur Hydrierung wurde das PMB-geschützte Imin **88** gewählt, während als Hydridquelle das Hantzsch-Dihydropyridin **89** diente. Der Zusatz geringer Mengen eines polaren Lösungsmittels wirkte sich auch positiv auf die gesamte Löslichkeit des Dihydropyridins **90** unter den Reaktionsbedingungen aus. In Tabelle 3-18 sind die Ergebnisse die Reduktion betreffend zusammengefasst. Eine potentiell gleichzeitige Reduktion des Chinoxalinrückgrates wird erstens aufgrund des sterischen Anspruches und zweitens aufgrund der längeren Reaktionszeit von 24 h bei der Transferhydrierung solcher Substrate<sup>[172]</sup> ausgeschlossen.

Tabelle 3-18: Reduktion des PMB-geschützten Imins **88** mit Hantzsch-Dihydropyridin **89**.



#	Katalysator [0.1 Äq.]	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1	--	-- <sup>[c]</sup>	-
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>[d]</sup>	21	-
3	poly- <b>241</b> <sup>OH</sup>	84	<i>rac</i>
4	poly- <b>284-co-285</b> <sup>[d]</sup>	54	<i>rac</i>

[a] Isolierte Ausbeute nach Flashsäulenchromatographie; [b] bestimmt durch chirale HPLC; [c] es wurden 73 % Propiophenon isoliert; [d] Katalysator nicht vollständig gelöst.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte keine Hintergrundreaktion verzeichnet werden (Tabelle 3-18, #1). Die isolierte Menge an Propiophenon ist auf die Hydrolyse des nicht abreagierten Imins **88** während der Flashsäulenchromatographie zurückzuführen. Mit

---

Phosphorsäure, die eventuell noch von der Darstellung des polymeren Phosphorsäurederivates im Katalysator enthalten sein könnte, konnte nur eine geringe Ausbeute von 21 % des Amins **90** erreicht werden (#2). Dies liegt v. a. an der schlechten Löslichkeit der Phosphorsäure im Reaktionsgemisch, wie durch optische Kontrolle festgestellt werden konnte. Zur Kontrolle der Aktivität eventuell nicht phosphorylierter Biphenoleinheiten im Eduktpolymer poly-**241**<sup>OH</sup> wurde dieses ebenfalls eingesetzt und damit die beste Ausbeute an reduziertem Amin **90** erzielt (#3). Das gesamte Reaktionssystem stellte während der Reaktion eine klare homogene Lösung dar. Trotz der modifizierten Reaktionsbedingungen war das polymere Phosphorsäurederivat poly-**284-co-285** nicht ganz löslich, wie eine leichte Trübung des Reaktionsgemisches indizierte. Vermutlich ist auch deshalb der Umsatz nicht ganz so hoch, was sich in einer isolierten Ausbeute von 54 % des Amins **90** dokumentiert (#4). Die Polymere poly-**241**<sup>OH</sup> und poly-**284-co-285** stellen somit ein erstes Beispiel für Organokatalysatoren basierend auf helikal chiralen Polychinoxalinen mit phenolischen Substituenten dar. Leider konnte auch in diesen Testkatalysen keine Einflussnahme des helikale chiralen Rückgrates auf den stereoselektiven Reaktionsverlauf beobachtet werden: Das Amin **90** fiel immer als Racemat an.

Im Vergleich der chiroptischen Eigenschaften aller dargestellten Polymere ist noch eine Auffälligkeit festzuhalten. Trotz charakteristischer Signale in den CD-Spektren aller neuen, phenolisch substituierten Polychinoxaline für die Ausbildung eines helikalen Polymerrückgrates weisen diese einen sehr kleinen Drehwert auf. In Abbildung 3-53 sind die Drehwerte der phenolisch substituierten Polychinoxaline und der literaturbekannten Polychinoxaline poly-**95** und poly-**92** gegenüber gestellt. Bis auf die Polymere poly-**209** und poly-**282**, sowie die literaturbekannten poly-**95** und poly-**92** weisen alle anderen Polymere unabhängig der Wellenlänge einen Drehwert nahe Null auf.

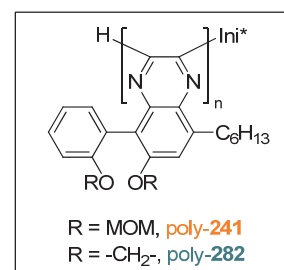
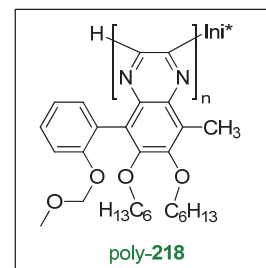
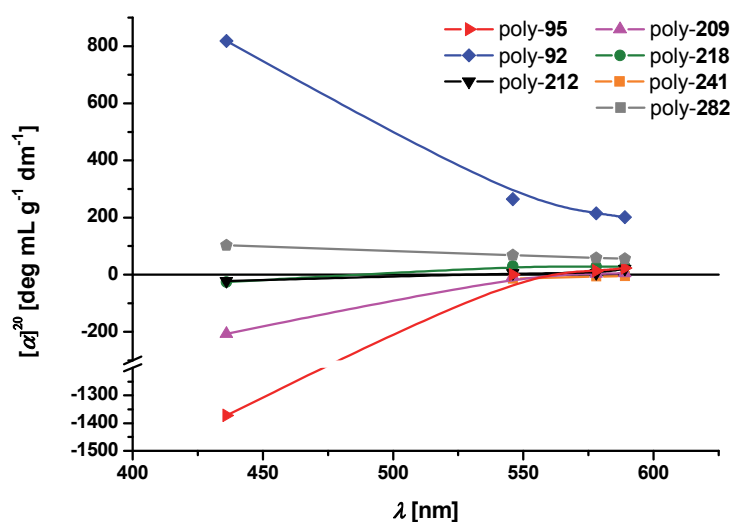
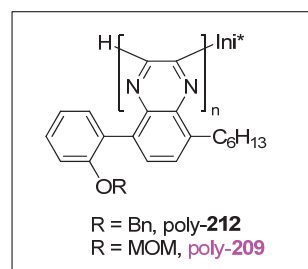
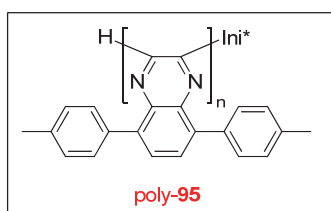
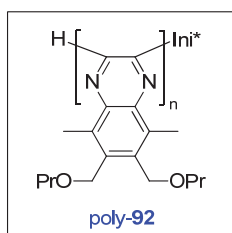


Abbildung 3-53: Drehwerte  $[\alpha]^{20}$  in Abhängigkeit der Wellenlänge der geschützten, phenolisch substituierten Polychinoxaline poly-212, poly-209, poly-218 und poly-241, sowie die der literaturbekannten Polymere poly-95 und poly-92 zum Vergleich.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten phenolisch substituierte, *tropos* Biarylachsen unter dem Einfluss eines stereoregulären, helikal chiralen Polymerrückgrates als katalytisch aktive Brønsted-Säuren studiert werden. Als Polymerklasse wurden Polychinoxalin(2,3-diyl)e ausgewählt, wie sie von Ito und Suginome et al. in der Literatur beschrieben worden sind.<sup>[75]</sup> Durch ihre Konstitution, welche eine kolineare Ausrichtung der Biarylachse entlang des Polymerrückgrates erlaubt, wird ein effektiver Chiralitätstransfer und dadurch eine hohe asymmetrische Induktion während des Katalysezyklus erwartet.

Die in Abbildung 4-1 gezeigten literaturbekannten Monomere und Initiatoren konnten hergestellt und deren Einsatz in der Polymerisation unter verschiedenen Bedingungen (RT, Mikrowelle, Phosphanzusatz) nachvollzogen werden. Zur Quantifizierung der gangselektiven Polymerisation des Diisocyanids **92** konnte die von Suginome et al. vorgeschlagene Skala unter Verwendung von CD-Spektroskopie angewandt und die Güte der Initiatoren und Polymerisationstechnik verifiziert werden.

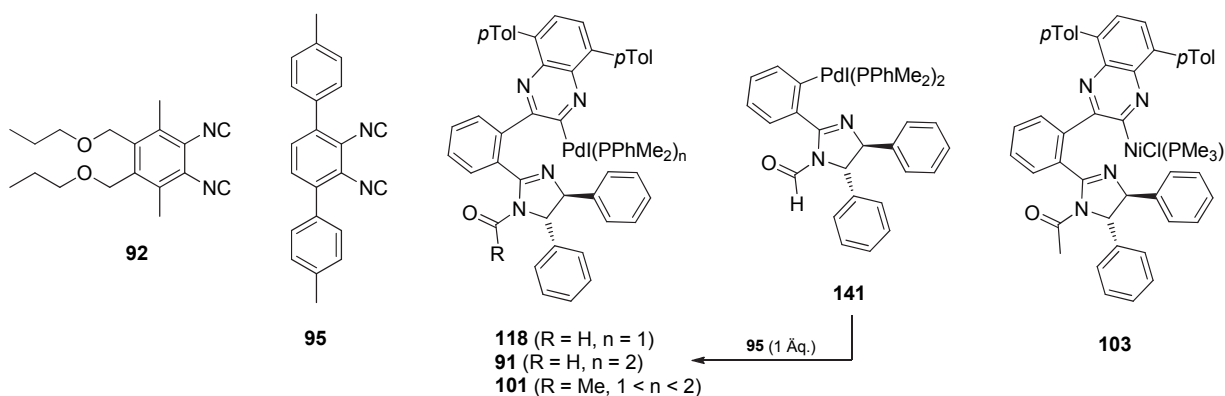


Abbildung 4-1: Monomere **92** und **95**, sowie Initiatoren **118**, **91**, **101** und **103** nach Ito und Suginome et al., außerdem der in dieser Arbeit gefundene Precursor **141**.

Der literaturunbekannte Pd-Komplex **141** konnte als Precursor für die Darstellung des Initiators **91** *in situ* verwendet werden, dessen Aufreinigung durch die Labilität des Phosphanliganden immer zu einem Gemisch aus dem Mono- (**118**) und Diphosphankomplex (**91**) führt.

Des Weiteren wurde gefunden, dass der Ni-basierte Komplex **103** ebenfalls unsymmetrisch substituierte Monomere (z. B. Diisocyanid **209** in Abbildung 4-2) wesentlich schneller homopolymerisiert als die Pd-basierten Initiatoren, allerdings mit stark verminderter Gangselektivität. Für die Polymerisation von 3,6-Bisaryl-substituierten Diisocyaniden, wie z. B. Monomer **95**, erwies sich der Initiator **103** als völlig ungeeignet.

Im Gegensatz zu den *single-site* Liganden bzw. Copolymeren mit hochverdünnten Phosphorhaltigen Wiederholungseinheiten von Suginome et al.<sup>[91]</sup> lag der Fokus dieser Arbeit auf der Darstellung von funktionalisierten Homopolymeren. Zunächst konnte die Synthese von verschieden geschützten, phenolhaltigen Diisocyaniden realisiert werden (Abbildung 4-2).

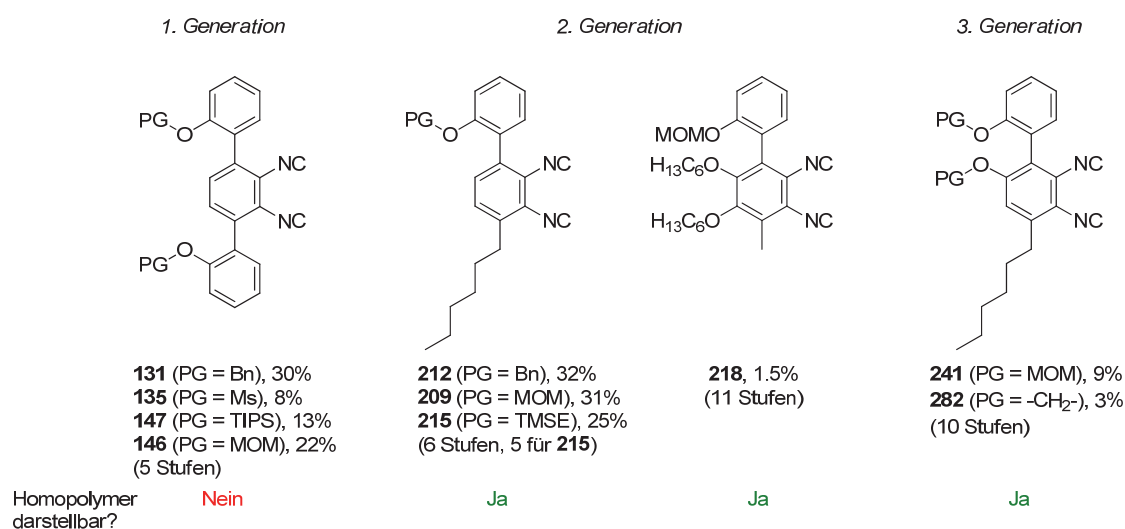


Abbildung 4-2: Übersicht der synthetisierten phenolischen Diisocyanide mit Gesamtausbeute für die längste lineare Sequenz.

Die grundlegende Variation innerhalb der Monomere besteht in der Anzahl an Phenolgruppen bzw. der Substitution am zukünftigen Chinoxalinrest durch Hexyloxyether oder einer weiteren geschützten Phenolfunktion. Symmetrisch substituierte Monomere gehören zur 1. Generation, während unsymmetrisch substituierte Monomere mit *einer* Phenolfunktionalität für spätere katalytische Applikationen zur 2. Generation gehören. Die Monomere der 3. Generation weisen ein geschütztes Biphenolfragment auf, wobei beide Phenolfunktionalitäten für Katalysereaktionen zur Verfügung gestellt werden können. Alle

hergestellten Monomere zeichnen sich durch eine gute Stabilität sowohl in Substanz als auch in Lösung auf der Zeitskala der Polymerisation aus.

Monomere der sogenannten 1. Generation ließen sich unter Verwendung der literaturbekannten Initiatoren nicht homopolymerisieren. Insbesondere die *ortho*-Substitution des zweiten Arylrings hat einen deutlich negativen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Dies konnte durch die erfolgreiche Polymerisation der 2. Generation von Monomeren gezeigt werden. Die zur 2. Generation strukturanalogen Monomere der 3. Generation zeigten in Abhängigkeit der gewählten Schutzgruppe eine unterschiedliche Geschwindigkeit bei der Homopolymerisation. In Abbildung 4-3 sind die untersuchten phenolisch substituierten Diisocyanide nach ihrer Polymerisationsgeschwindigkeit durch den Pd-Initiator **91** geordnet. Auch die literaturbekannten Monomere **95** und **92**, über deren Polymerisationsgeschwindigkeit vor Beginn der Dissertation in der Literatur<sup>[83b]</sup> berichtet worden war, sind als Referenzen mitaufgeführt. Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Homopolymerisierbarkeit hauptsächlich von sterischen Faktoren beeinflusst wird, während elektronische Variationen sich in unterschiedlichen Stabilitäten der Monomere niederschlagen.

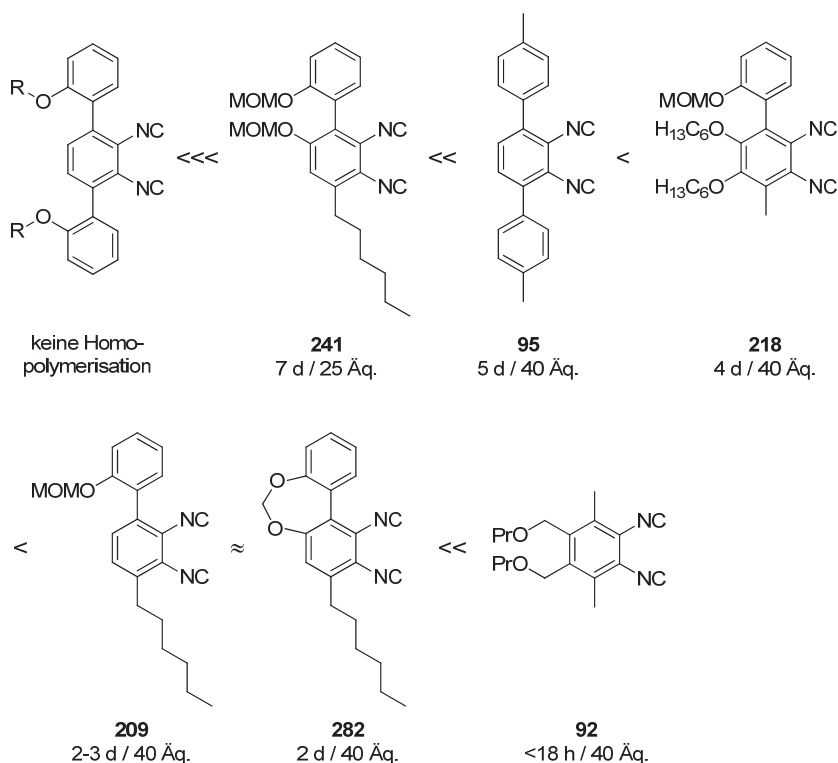
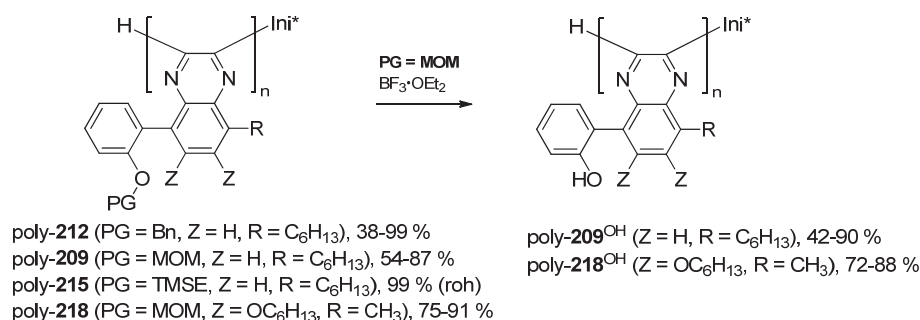


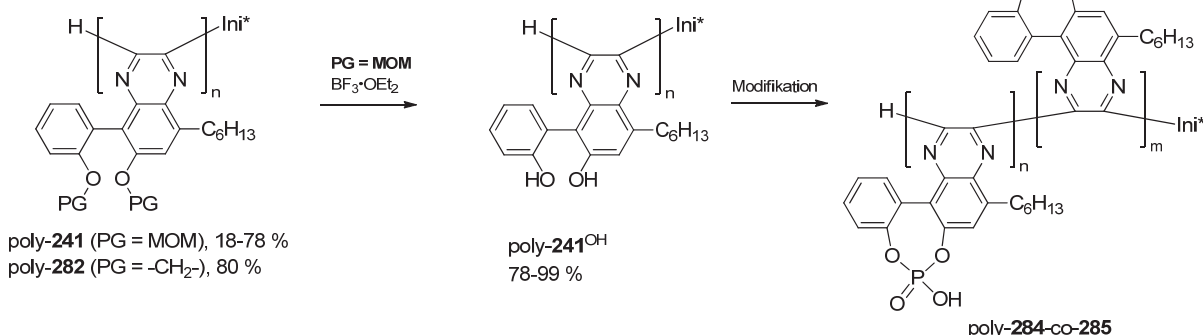
Abbildung 4-3: Qualitative Einordnung phenolisch substituierter Diisocyanide nach ihrer beobachteten Geschwindigkeit bei der Homopolymerisation mit dem Pd-basierten Initiator **91** bei RT.

Die erhaltenen Homopolymere der Monomere der 2. und 3. Generation sind in Schema 4-1 dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten konnten 40 - 150 Äquivalente Monomer der 2. Generation bzw. 20 – 40 Äquivalente Monomer der 3. Generation umgesetzt werden. Nur für die MOM-geschützten Polymere konnte anschließend ein Protokoll zur Entfernung der Schutzgruppe ausgearbeitet werden. Nach der Entschützungsreaktion waren die Polymere der 2. Generation noch löslich in apolaren Lösungsmitteln ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) während poly-**241**<sup>OH</sup> nur noch in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln (THF, MeOH) löslich war. Für dieses Polymer konnte auch ein synthetischer Weg zur Darstellung eines polymeren Phosphorsäurederivates poly-**284-co-285** erarbeitet werden. Trotz seiner Natur als Polyelektrolyt zeigte dieses Polymer poly-**284-co-285** charakteristische Signale für Phenol-haltige Polychinoxaline im CD-Spektrum. Dieses Ergebnis dokumentiert die große Stabilität des Rückgrates, die seiner Racemisierung des Rückgrates durch elektrostatische Abstoßung geladener Phosphatreste entgegenwirkt.

aus Monomeren der 2. Generation (40 - 150 Äq.)



aus Monomeren der 3. Generation (20 - 40 Äq.)



Schema 4-1: Übersicht der dargestellten, phenolisch substituierten Polychinoxaline sowie Entschützungsreaktion und Modifikation am Polymer.

Auch alle anderen Polymere zeigten ebenfalls charakteristische Signale im CD-Spektrum für gangselektiv polymerisierte Polychinoxaline mit (*P*)-helikaler Überstruktur. Durch



temperaturabhängige Aufnahmen von CD-Spektren konnte jeweils die außerordentliche Stabilität des Rückgrats gezeigt werden. In Abbildung 4-4 sind die repräsentativsten CD- und UV-Spektren der nach der Polymerisation phenolisch substituierter Diisocyanide erhaltenen Polychinoxaline im Vergleich zu den literaturbekannten Bis(*p*-tolyl)- bzw. Bismethyl-substituierten Polychinoxalinen poly-**95** und poly-**92** abgebildet. Die unterschiedliche Ausprägung der Signalintensitäten im Vergleich zu den literaturbekannten Polychinoxalinen wurde auf die Substitution durch den Phenolrest zurückgeführt. Innerhalb der Serie phenolisch substituierter Polychinoxaline führten variierende Substitutionsmuster und Schutzgruppen nur zu sehr geringen Unterschieden in den Kurvenverläufen und Intensitäten

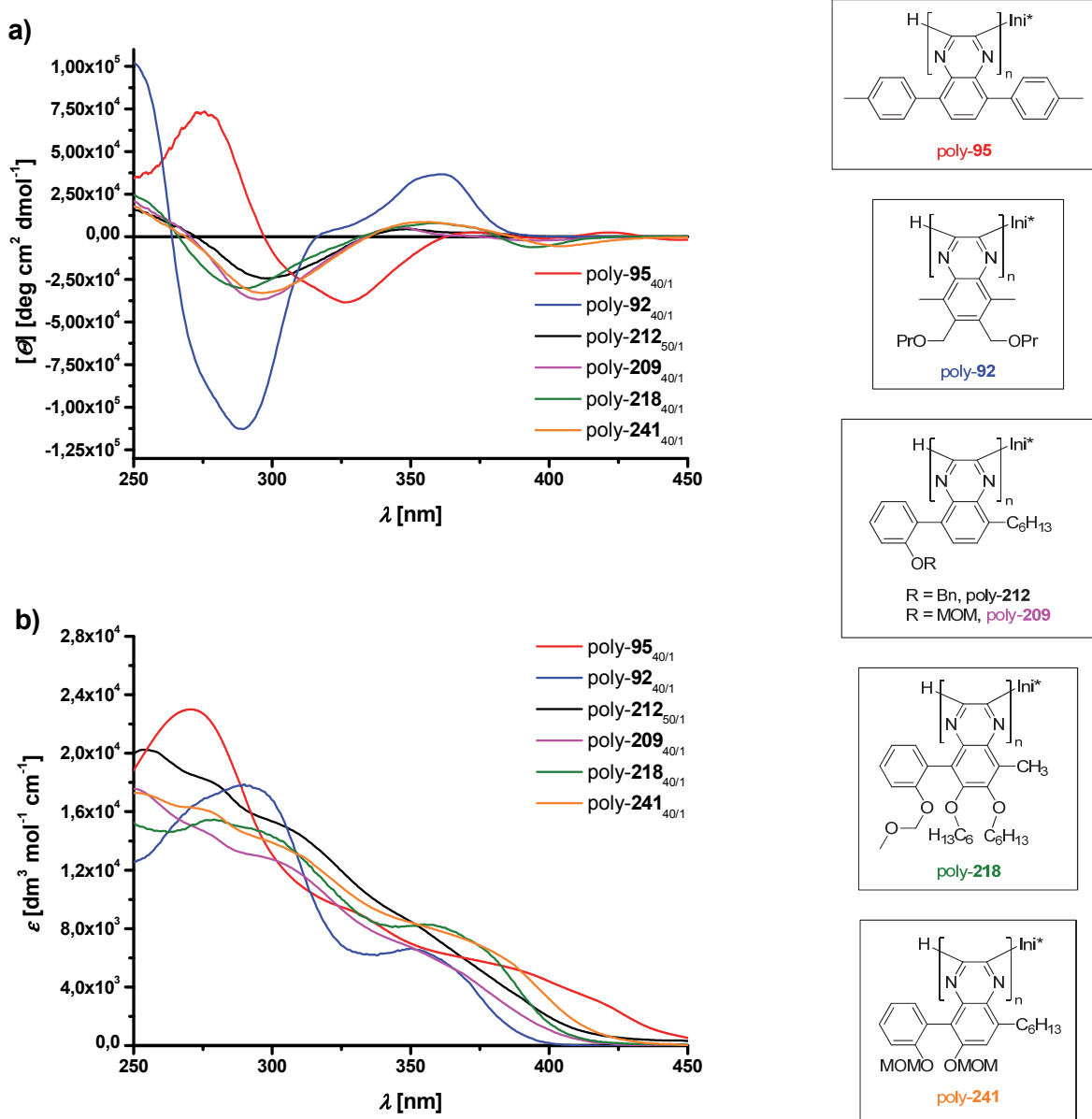
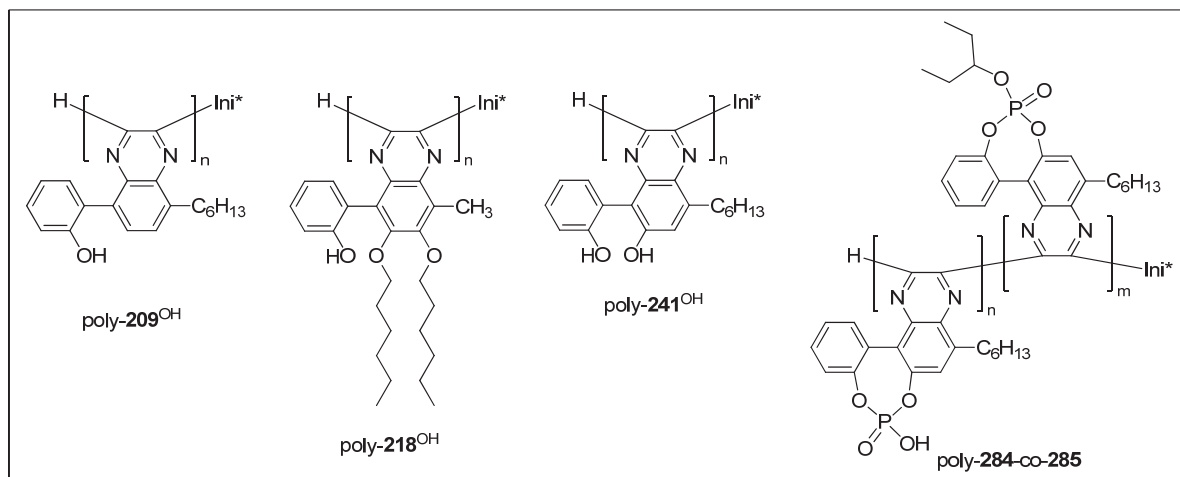


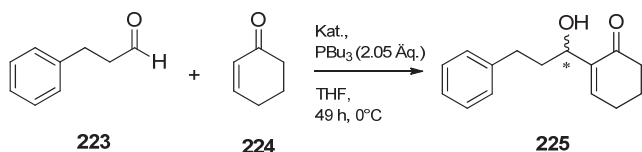
Abbildung 4-4: a) Repräsentative CD-Spektren und b) UV-Spektren der geschützten, phenolisch substituierten Polychinoxaline poly-**212**, poly-**209**, poly-**218** und poly-**241**, sowie die der literaturbekannten Polymere poly-**95** und poly-**92** zum Vergleich.

Aufgrund des Fehlens eines Referenzpolymeres konnte kein absoluter Wert für die Gangselektion während der Polymerisation dieser neuartigen Monomere bestimmt werden. Mit der synthetisierten Auswahl an unterschiedlichen Brønsted-Säuren basierend auf einem helikal chiralen Polychinoxalinrückgrat konnte eine Reaktionsbeschleunigung in der Morita-Baylis-Hillman-Reaktion und der Reduktion von Iminen beobachtet werden (Schema 4-2).

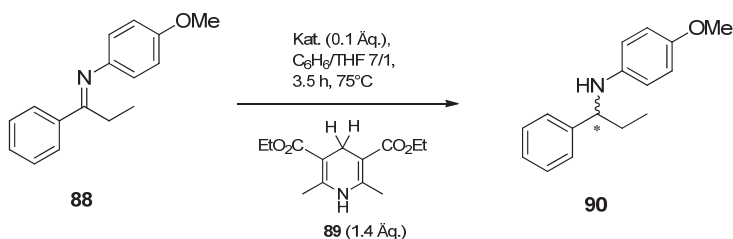
#### Auswahl der Polymer-basierten Brønsted-Säuren



#### Organokatalyse

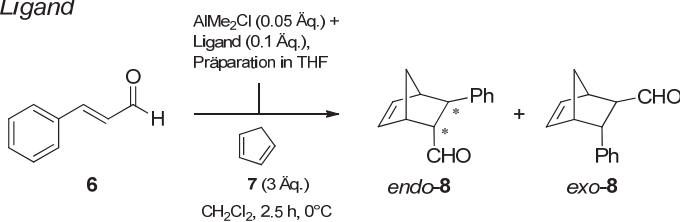


Kat. [Äq.]	Ausbeute [%]	ee [%]
–	33 (140 h)	–
poly-209 <sup>OH</sup> [0.1 Äq.]	35	5
poly-241 <sup>OH</sup> [0.05 Äq.]	44	<i>rac</i>



Kat.	Ausbeute [%]	ee [%]
–	0	–
poly-241 <sup>OH</sup>	84	<i>rac</i>
poly-284-co-285	54	<i>rac</i>

#### Ligand



Ligand	Ausbeute [%]	endo/exo	ee [%]
kein AlMe <sub>2</sub> Cl	0	–	–
poly-209 <sup>OH</sup>	75	13.3/1	5
poly-218 <sup>OH</sup>	65	18.3/1	<i>rac</i>

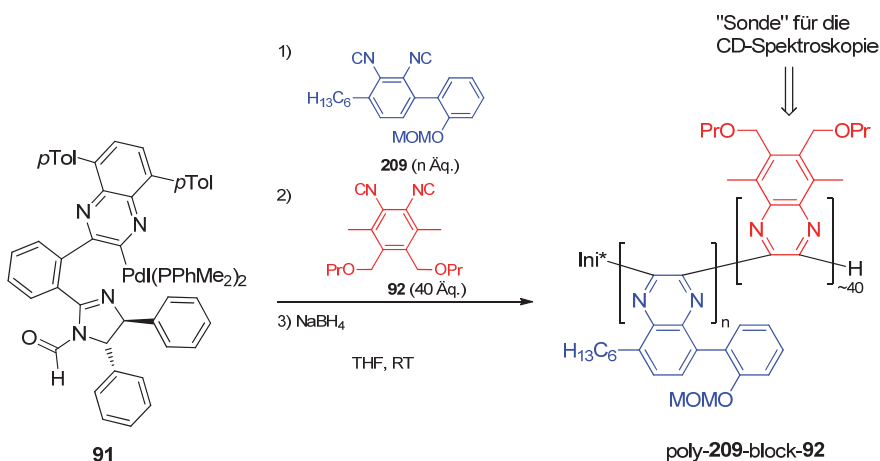
Schema 4-2: Übersicht der durchgeführten Katalysereaktionen unter Beteiligung eines helikal chiralen Polychinoxalins mit phenolischen Substituenten.

Auch die Einflussnahme als Ligand in der Al-katalysierten Diels-Alder-Reaktion hinsichtlich der *endo/exo*-Selektivität konnte beobachtet werden. Leider konnte in keiner Reaktion eine asymmetrische Induktion des helikal chiralen Polymerrückgrates auf die neugeschaffenen stereogenen Zentren beobachtet werden.

## 4.2 Ausblick

- *Quantifizierung der Gangselektivität bei der Polymerisation unsymmetrisch substituierter Diisocyanide*

Mit dem verwendeten Initiator **91** konnte eine helikale Überstruktur bei der Polymerisation unsymmetrisch substituierter Diisocyanide erzeugt werden, allerdings ließ sich das Ausmaß der Gangselektivität bisher nicht quantifizieren. Weil bei keinem der durchgeführten Katalyseexperimente ein enantiomerenangereichertes Produkt isoliert wurde, ist es absolut notwendig das Ausmaß der Gangselektivität bei der Polymerisation dieser neuartigen Monomere zu quantifizieren. Das einzige Monomer für das eine solche Skala existiert, ist das Bismethyl-substituierte Diisocyanid **92**, welches in Form eines Blockcopolymers als Sonde zur indirekten Charakterisierung der Gangselektivität in Zukunft dienen könnte (Schema 4-3).



Schema 4-3: Mögliche Synthese von Blockcopolymeren zur indirekten Quantifizierung der Gangselektivität bei der Polymerisation von unsymmetrisch substituierten Monomeren (z. B. **209** blau) durch einen Block des literaturbekannten Monomers **92**.

Nach Polymerisation eines Blocks des unsymmetrisch substituierten Diisocyanids **209** resultiert durch die lebende Polymerisation ein Pd-Chinoxalinyne-Makroinitiator. Dieser würde dann analog zu Initiator **91** direkt mit weiterem Monomer **92** zu einem Diblockpolychinoxalin

poly-**209**-block-**92** umgesetzt. Bei der UV- und CD-spektroskopischen Analyse könnte, ähnlich zu dem Vorgehen von Suginome et al. bei Blockcopolymerisation mit Monoisocyaniden (vgl. Schema 2-24, Seite 42),<sup>[90]</sup> der Beitrag des Homopolymers aus  $n$  Äquivalenten des unsymmetrisch substituierten Monomers abgezogen werden. Die so erhaltenen Daten für ein fiktives Homopolymer des Monomers **92** sollten gemäß der Skala nach Suginome et al. quantifizierbar sein (vgl. Seite 38 und Literatur<sup>[87]</sup>). Weil die Gangselektivität des Initiators **91** für ein Homopolymer des Diisocyanids **92** ebenfalls bekannt ist, könnten so Rückschlüsse auf die Gangselektivität bei der Polymerisation eines unbekannten Diisocyanids, z. B. **209**, gewonnen werden. Für diese indirekte Bestimmung sollte das Homopolymer des zu untersuchenden Diisocyanids im Bereich von 366 nm allerdings keine ausgeprägtere Bande im UV- und CD-Spektrum aufweisen als das Homopolymer des Monomers **92**. Auch wäre der lebende Charakter der Blockcopolymerisation streng zu erhalten, was aufgrund der doch deutlich langsameren Polymerisationsgeschwindigkeit der unsymmetrisch substituierten Monomere und einer gewissen zu erreichenden Blockgröße nicht einfach erscheint.

- *Lokale, konstitutionelle Gestaltung um die katalytisch aktiven Phenolfunktionen*

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu erfolgreichen, niedermolekularen Referenzsystemen ist das Fehlen von *ortho*-ständigen Substituenten an den Phenolfunktionen. Fast ausnahmslos weisen BINOL-basierte Organokatalysatoren oder Liganden in 3,3'-Position noch einen zusätzlichen, sterisch anspruchsvollen Substituenten auf (Abbildung 4-5).

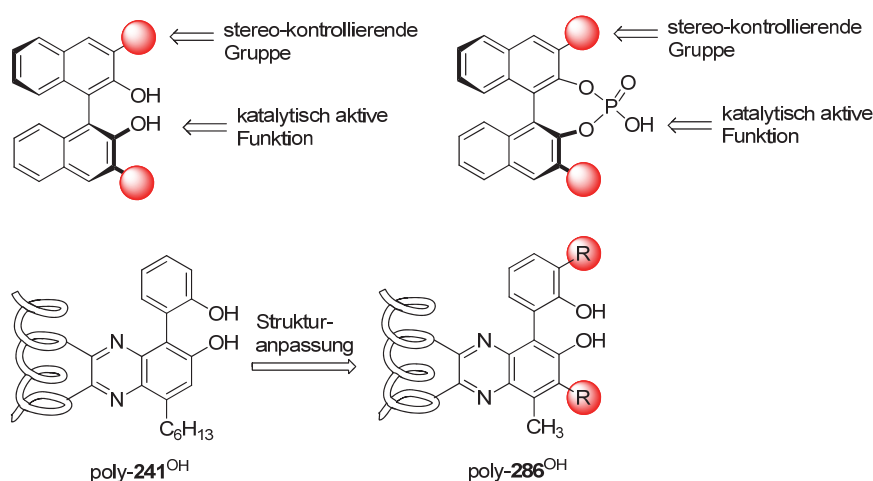
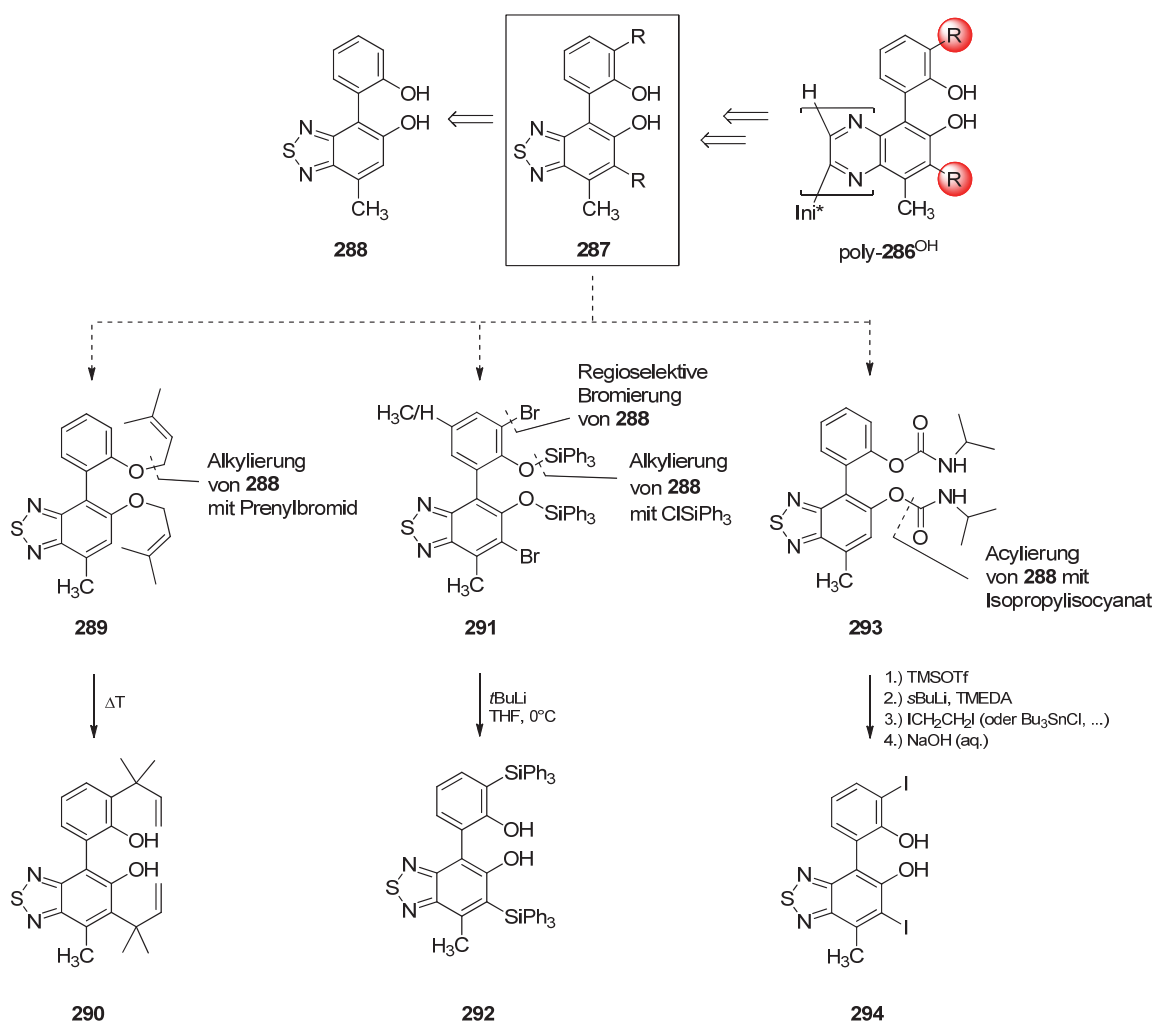


Abbildung 4-5: Funktionsverteilung in erfolgreichen BINOL-basierten Katalysatoren bzw. Liganden und geforderte Strukturangepassung der anvisierten Polychinoxaline.

Dadurch wird analog der Funktionsweise von Enzymen eine chirale Tasche gebildet, in der die Reaktion mit hoher Selektivität abläuft. Die Größe der Tasche hängt dementsprechend von der Art und Konstitution dieses Substituenten ab (vgl. auch Abbildung 3-36).

Drei potentielle Wege zur Installation von 3,3'-Substituenten in BINOLen sind in Schema 4-4 auf die Synthese biphenolartiger Polychinoxaline übertragen dargestellt. Als Schlüsselintermediat kann Benzothiadiazol **287** gesehen werden, denn eine Modifikation der einzelnen Phenolbausteine würde die schon vielstufige Synthese linear um je zwei strukturanaloge Reaktionen verlängern. Ein Weg zur Darstellung von Benzothiadiazol **288** bzw. dessen hexyl-substituierten Derivates wurde in dieser Arbeit vorgestellt (siehe Schema 3-33).



Schema 4-4: Auswahl von drei synthetischen Transformationen, um die in katalytischen Applikationen erfolgreichen BINOL-basierten Strukturen noch stärker nach-zuzahlen.

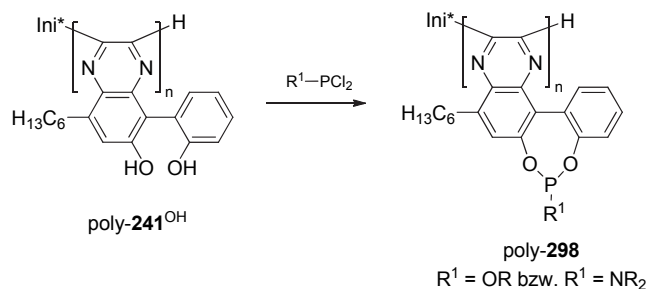
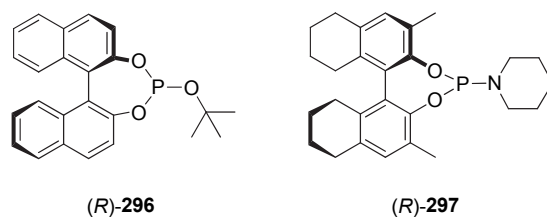
Alexakis et al. beschreiben die Claisen-Umlagerung von allylierten Biphenolen.<sup>[174]</sup> Demgemäß könnte eine sigmatrope Umlagerung des Prenyl-substituierten Biphenols **289** verlaufen, wobei anschließend noch hydriert werden muss. Ebenfalls Alexakis et al.<sup>[174]</sup> und auch Rueping et al.<sup>[175]</sup> berichten über die intramolekulare Abfangreaktion von lithiierten Spezies durch O-Silylgeschützte Biphenole. Analog könnte diese Reaktion an dem bromierten und silylierten Benzothiadiazol **291** vorgenommen werden. Die regioselektive, elektrophile aromatische Substitution unter Verwendung von Isopropylcarbamaten an phenolischen Substraten als *ortho*-Direktor wird von Hoppe et al. beschrieben.<sup>[117]</sup> Entsprechend könnte eine Funktionalisierung von Isopropylcarbamate **293** aussehen, die anschließend eine Kreuzkupplungsreaktion ermöglicht. In Schema 4-4 sind an den jeweiligen Vorläufern (**289**, **291**, **293**) die noch zu leistenden Vorarbeiten angedeutet. *In summa* verlängert sich die Synthese um mindestens zwei Stufen, weshalb im Rahmen dieser Dissertationsarbeit hier auch keine Untersuchungen vorgenommen wurden.

Ein weiterer Punkt in diesem Kontext ist, dass alle katalytisch erfolgreiche BINOL-Derivate C<sub>2</sub>-Symmetrie aufweisen. In den hier untersuchten Polymeren ist dies nicht der Fall. Die Phenolfunktionen sind an zwei unterschiedlichen Arylresten präsentiert: einem Chinoxalin- und einem Phenylrest. Die dadurch unterschiedlichen pK<sub>a</sub>-Werte beeinflussen sicherlich die Harmonie beim Auftreten als Brønsted-Säure zur Aktivierung von Substraten.

- *Aufgabenverteilung auf mehrere Monomersorten*

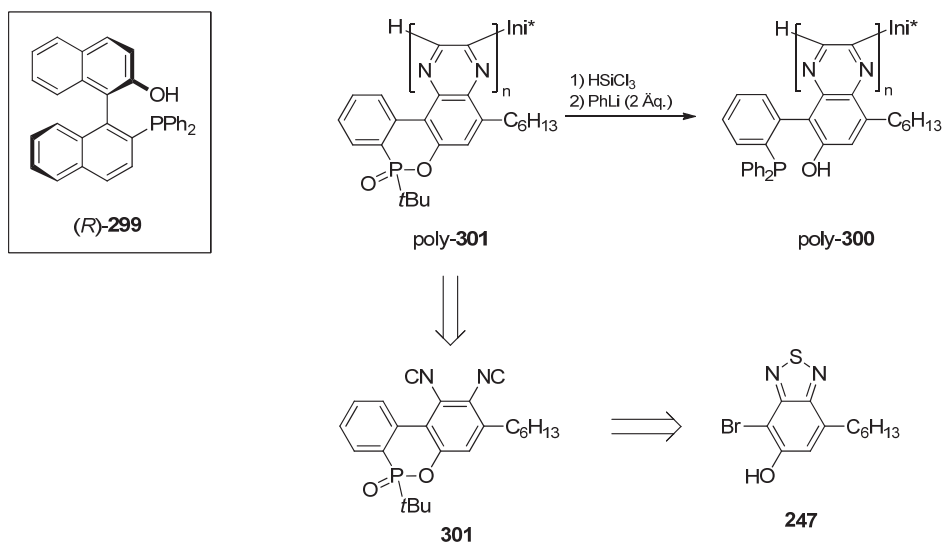
Momentan sind die Anforderungen an das zu homopolymerisierende Monomer sehr vielschichtig. Ähnlich zu dem Vorgehen von Suginome et al. könnte durch Copolymerisation mit anderen Monomeren eine Aufgabenverteilung erreicht und die Anforderungen an ein einzelnes Monomer gesenkt werden. Überdies ist die Position der Alkylkette als Löslichkeitsvermittler in radialer Ausrichtung zum Rückgrat (poly-**92**) wesentlich effektiver als in axialer, wie die schlechte Löslichkeit des Polymers poly-**295** zeigte (Schema 4-5). Ein Terpolymer bestehend aus den Monomeren **92**, (*R,R*)-**102** und **286** sollte ein helikal chirales, phenolisch substituiertes Polychinoxalin liefern, welches überaus gut in apolaren Lösungsmitteln löslich sein sollte. Monomer **92** und (*R,R*)-**102** sorgen für die gesteigerte Löslichkeit und eine Verdünnung der katalytisch aktiven Phenolfunktionen entlang des Polymerstrangs, eingebracht durch Monomer **286**. Das Monomer (*R,R*)-**102** sorgt als chiraler Induktor für eine einhändige helikale Überstruktur auch bei deutlich längeren Polymerketten und kann die Verwendung eines einfach zu synthetisierenden, achiralen Initiators ermöglichen.





Schema 4-6: Darstellung von Phosphiten oder Phosphoramiditen auf Basis von Polychinoxalinen und Liganden (R)-297 und (R)-296 als niedermolekulare Beispiele.

Auf der Grundlage der Synthese eines Hydroxy-funktionalisierten Benzothiadiazols **247** (vgl. Schema 3-33, Seite 146) besteht die Möglichkeit zur Synthese von Polychinoxalinen mit Lewis-sauren und Lewis-basischen Zentren (Schema 4-7).



Schema 4-7: Lewis-saurer und Lewis-basische Organokatalysator **299**<sup>[178]</sup> und mögliches Monomer **301** zu Darstellung derartiger Polychinoxaline poly-300.

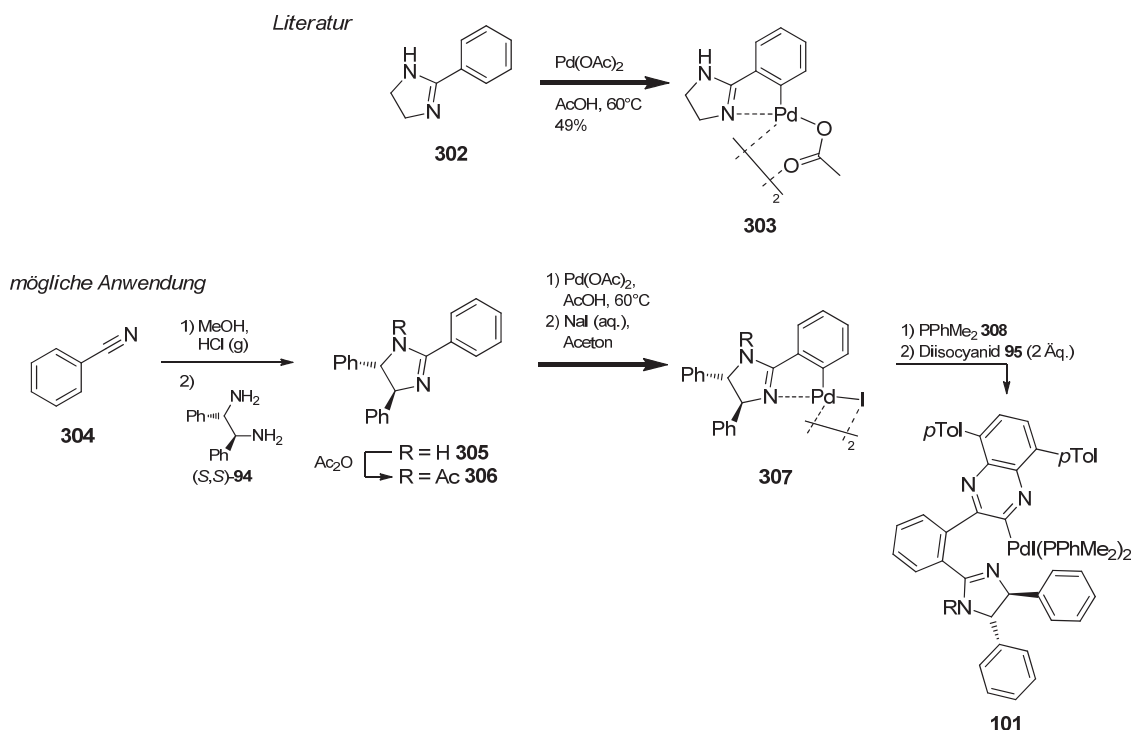
Das bifunktionelle Polymer poly-300 könnte als hochmolekulares Analogon zu dem von Shi et al. vorgestellten Organokatalysator (R)-299 untersucht werden. Dieser wird in der



aza-Morita-Baylis-Hillman-Reaktion mit sehr guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten eingesetzt.<sup>[178]</sup> Die Verknüpfung beider Arylringe und damit einhergehende räumliche Entfernung der Substituenten von den Isocyanidfunktionalitäten hatte sich schon bei der Polymerisation des biphenolartigen Diisocyanids **282** in einer schnelleren Polymerisationsgeschwindigkeit niedergeschlagen. Daher wird erwartet, dass Monomer **301** einfacher zu homopolymerisieren ist, als ein entsprechend geöffnetes Derivat. Nach der Polymerisation ist das Phosphinat zu reduzieren<sup>[179]</sup> und durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Phenyllithium der Dibenzo[c,e][1,2]oxyphosphinitring zu öffnen.<sup>[180]</sup> Die *tert*-Butylgruppe soll bis zu diesem Schritt als Schutzgruppe fungieren.

- Vereinfachte Initiatorsynthese

Eine einfachere Synthese Pd-basierter Initiatoren, z. B. **101**, unter Verwendung einer C-H-Aktivierung ist in Schema 4-8 vorgeschlagen. So ist in der Literatur die C-H-Aktivierung von Dihydroimidazol **302** mittels Pd(OAc)<sub>2</sub> beschrieben.<sup>[181]</sup> Die Adaption auf die Initiatorsynthese würde die C-H-Aktivierung an chiralen Dihydroimidazol **306** bedeuten, welches durch eine Sequenz aus Imidatbildung<sup>[182]</sup> und Kondensationsreaktion mit dem chiralen Diamin (*S,S*)-**94** aus Benzonitril **304** zugänglich wäre.



Schema 4-8: Literaturbeispiel zur C-H-Aktivierung von Dihydroimidazol **302** (oben)<sup>[181]</sup> und potentielle Anwendung dieser Methode zur Vereinfachung der Synthese des Initiators **101** (unten).

---

Als Pd-Quelle würde simples Pd(OAc)<sub>2</sub> verwendet und nicht das schwierig darzustellende  $\eta^3$ -(Allyl)- $\eta^5$ -(cyclopentadienyl)palladium. Nach Austausch des verbrückenden Acetatliganden würde der dimere Pd-Komplex **307** resultieren. Dieser sollte sich dann zu dem Initiator **101** umsetzen lassen, welcher isoliert oder in Lösung direkt für die Initiierung einer Polymerisationsreaktion genutzt werden könnte.

- *Alignment Medien*

Weitere Forschungsarbeiten ergeben sich auch auf dem Gebiet des lyotrop, flüssigkristallinen Verhaltens von helikal chiralen Polychinoxalinen. Hierzu liegt noch überhaupt keine Literaturpräzedenz vor (Stand Januar 2012). Mit den sehr aktiven Ni-basierten Initiatoren und dem auf *sec*-Butanol enthaltenen, chiralen Monomer **102** besteht die Möglichkeit sehr hochmolekulare, einhändig helikale Polychinoxaline zu synthetisieren. Aufgrund ihrer hohen Persistenzlänge und der guten Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln<sup>[87]</sup> könnte Polychinoxaline dieses Typs sehr interessant in Bezug auf die Anwendung als Alignment Medien in der NMR-Spektroskopie<sup>[46]</sup> sein. Auch ihre Schaltbarkeit in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels, die nicht auf ein Wasserstoffbrückennetzwerk beruht,<sup>[87]</sup> ist in diesem Kontext interessant (vgl. Seite 42). Gerade die Unabhängigkeit von einem Wasserstoffbrückennetzwerk wird hier als Vorteil gegenüber den z. B. sehr empfindlich reagierenden Polyacetylenen auf Aminosäure-Basis gesehen.

Insgesamt muss jedoch noch festgehalten werden, dass die Polychinoxaline eine Polymerklasse darstellen, die einen extrem hohen Syntheseaufwand erfordert. Insbesondere das geforderte Substitutionsmuster der zugrunde liegenden Aromaten und die Etablierung der Diisocyanidfunktion sind hier zu nennen. Zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse mit helikal chiralen Polymeren sollten daher die Potentiale anderer Polymerklassen nicht außer Acht lassen und ggf. auf diese konzentriert werden.

---

## 5 Experimenteller Teil

---

### 5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

**Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):** DRX 500, ARX 300 und AC 300 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kalibriert wurden die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels:<sup>[183]</sup>

$\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$  ppm),

$\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta_{(\text{CD}_2\text{H})\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50$  ppm,  $\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52$  ppm),

$\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta_{\text{C}_6\text{HD}_5} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{C}_6\text{D}_6} = 77.16$  ppm)

$\text{THF-d}_8$  ( $\delta_{\text{O}(\text{CD}_2\text{CDHCD}_2\text{CD}_2)_2} = 1.73$  ppm,  $\delta_{\text{O}(\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2\text{CD}_2)_2} = 25.4$  ppm).

Zur Kalibrierung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde 85 %ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard verwendet.

Die Feinstrukturen der Protonensignale werden mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplet, „m“ für Multiplet, „dd“ für Doppeldublett usw. angegeben; „br“ bezeichnet breite Signale. Aus den protonenbreitbandenkoppelten Spektren wurde die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale entnommen, die Zuordnung erfolgte aus den 2D-Spektren (HSQC/HMBC). Falls eine Zuordnung nicht möglich war oder nicht vorgenommen wurde, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale wurden dann zusätzlich mit aus dem DEPT-Spektrum erhaltenen Informationen ergänzt.

Messfrequenz und Lösungsmittel werden den Daten in Klammern vorangestellt; die Temperatur betrug bei allen Messungen 300 K, Ausnahmen sind ebenfalls in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software WinNuts-NMR, die 2D-Spektren wurden mit Hilfe der Software Topspin (Version 1.3, Bruker) ausgewertet.

**IR-Spektroskopie:** Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer oder Vector 22 der Firma Bruker. Die Proben wurden als KBr-Presslinge präpariert oder als Filme

---

auf NaCl-Platten vermessen. Es sind die jeweils intensivsten Banden für ein gegebenes Molekül aufgelistet. Für charakteristische Banden ist eine explizite Zuordnung des Strukturfragmentes angegeben.

**Massenspektrometrie:** ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

**CD-Spektroskopie:** Spektrometer JASCO J-810 mit einem Peletierelement PTC-423S/15 zur Regelung der Temperatur der Küvette. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarz-Küvetten. Als Lösungsmittel wurden  $\text{CHCl}_3$  (von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert) und MTBE (HPLC grade) verwendet. Üblicherweise wurden 1.5 – 4 mg Polymer in 100 mL Lösungsmittel gelöst. Das Spektrometer liefert das CD-Signal als Elliptizität  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  und wurde gemäß der einschlägigen Literatur durch die Gleichungen (1) bis (3), Seite 58, umgerechnet.

**UV-Spektroskopie:** Spektrometer Shimadzu UV-2401PC. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarz-Küvetten. Als Lösungsmittel wurden  $\text{CHCl}_3$  (von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert) und MTBE (HPLC grade) verwendet. Üblicherweise wurden 1.5 -2 mg Polymer in 100 mL Lösungsmittel gelöst. Das Spektrometer wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Prof. Dencher (TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt.

Alternativ kann das UV-Spektrum auch nach der Messung einer Probe am CD-Spektrometer aus dem aufgezeichneten Spannungsverlauf am Detektor mittels der Bedienungssoftware Spectra Manager (Version 1.54.03, Build 1) von JASCO extrahiert werden.

**Drehwerte:** Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat. Als monochromatische Strahlung diente die Natrium-D-Linie mit einer Wellenlänge von 589 nm. Die Messung erfolgte in 1 dm Küvetten in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln und Konzentrationen. Die angegebenen spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_{\lambda}^T$  berechnen sich nach:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{d} \frac{100}{c}$$

$T$ ...Meßtemperatur in °C

$\lambda$ ... Wellenlänge in nm

$d$ ...Schichtdicke der Küvette dm (hier:  $d=1$ )

$c$ ...Konzentration g/100 mL

**Mikrowellenunterstützte Polymerisation:** Mikrowellengerät Initiator<sup>TM</sup> der Firma Biotage. Das Gerät wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Prof. Schmidt (TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt

---

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Kieselgelfertigplatten SilG/UV<sub>254</sub> von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Schichtdicke 0.25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1 %-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG530-2 entwickelt. Durch Herauslösen des überschüssigen Kaliumpermanganates in einem Wasserbad wurden die Chromatogramme fixiert.

**Flashsäulenchromatographie:** Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die feste Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40 µm) der Firma Merck. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.0-2.5 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether gespült. Die gleiche Konditionierung wurde mit Kieselgel für das Filtrieren von Rohprodukten durchgeführt.

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** HPLC-Pumpe der Firma Jasco, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 10E3Å und 10E5Å der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard). Fluss 1.0 ml/min (Druck: 35-38 bar), UV975-Detektor der Firma Jasco: 254 nm für PS.

Die Bestimmung des **Polymerisationsgrades (DP)** und der **Polydispersität (PDI)** der Polychinoxaline erfolgte anhand von GPC-Untersuchungen (Kalibrierung mit PS-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Build 12).

**Elementaranalyse:** C,H,N,S-Analyseapparat Vario EL III der Firma Elementar.

Als **Schutzgas** wurde Argon der Qualität 4.8 verwendet, welches zuvor durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und weiterhin durch Leiten über bzw. durch Blaugel, KOH-Plätzchen und Phosphorpentoxid mit Indikator (Siccant<sup>®</sup>) von Wasser befreit wurde.

Die **Schmelzpunkte** wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

**Wasserfreie Lösungsmittel:** Toluol, Benzol, Diethylether und THF wurden von Natrium/Benzophenon, Dichlormethan, Triethylamin und *N,N'*-Dimethylimidazolidinon (DMI) von CaH<sub>2</sub>, Ethanol von Natrium/Phthalsäurediethylester, Methanol von Magnesium und Aceton nach Vortrocknen mit CaCl<sub>2</sub> von Drierite abdestilliert.

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „Freeze-Pump-Thaw“-Technik angewandt.

Die **Laborjournalnummern JHS-####** sind den Versuchen zugeordnet.

Folgende Verbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften dargestellt: 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **96**<sup>[58a]</sup>, Dimethylphenylphosphan **308**<sup>[184]</sup>, Dimethylphenylphosphoniumtetrafluoroborat<sup>[185]</sup>, 5,8-Dibromchinoxalin **314**<sup>[186]</sup>, 2-Brom-4-methoxy-6-nitroanilin **267**<sup>[187]</sup>, 3,6-Bis(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **95**<sup>[58a]</sup>, 3,6-Dimethyl-4,5-bis(*n*-propoxymethylen)-1,2-phenylendiisocyanid **92**<sup>[58a]</sup>, Essigsäureameisensäureanhydrid<sup>[188]</sup>, PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126** und PEPPSI<sup>TM</sup>-SPr **184**<sup>[189]</sup>, 2-Iodbrombenzol **201**<sup>[190]</sup>,  $\beta$ -Trimethylsilylethanol **190**<sup>[191]</sup>, 4-Acetoxy-2-nitroacetanilid **245**<sup>[155b]</sup>, 4-Methoxy-2-nitroacetanilid **252**<sup>[155b, 157]</sup>, 4,7-Dibrom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol **220**<sup>[58a]</sup>, 2-Hydroxyphenyl-boronsäureanhydrid **182**, Dichlorpent-3-ylphosphit **283**<sup>[192]</sup>, Hantzsch Dihydropyridin **89**<sup>[193]</sup>, *N*-(1-Phenyl-propyliden)-*p*-anisidin **88**<sup>[194]</sup>, Di- $\mu$ -chloro-dichlorobis(pentamethyl-cyclopentadienyl)dirhodium(III)<sup>[195]</sup>, (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-1,2-Diphenyl-1,2-ethylendiamin (*S,S*)-**94** bzw. (*R,R*)-**94**<sup>[196]</sup>, für den Initiator (*S,S*)-**103** siehe Kapitel 5.5.1 und für die Initiatoren (*S,S*)-**118**, (*S,S*)-**91** und (*S,S*)-**101** siehe Kapitel 5.5.3.

## 5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

### 5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diaminen durch reduktive Öffnung des Benzothiadiazolrings (AAV 1)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[97]</sup> wird in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler und angeschlossenem Gasblasenzähler das Benzothiadiazol (1 Äq.) in 10 mL/mmol eines Lösungsmittelgemisches aus Ethanol und THF (v/v ca. 3/1) gelöst. Zu dieser Lösung wird ein Überschuß Natriumborhydrid (9 - 12 Äq.) in einer Portion hinzugegeben. Dann wird  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  (0.1 – 0.15 Äq.) hinzugegeben, wobei sich rasch ein schwarzer Festkörper bildet und eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird für die angegebene Zeit auf 60-70°C erhitzt und unter DC-Kontrolle gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst über ein Pad aus Celite<sup>®</sup> abfiltriert und mit Essigester nachgespült. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Ether/Wasser aufgenommen. Bei sehr polaren Verbindungen wird Essigester anstelle des Ethers verwendet. Nach Extraktion der wässrigen Phase werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das rohe Diamin isoliert. Diese sind meist rein genug, um

---

gleich weiter umgesetzt zu werden, was sich auch aufgrund der bekannten Instabilität von aromatischen Aminen empfiehlt. Für die Charakterisierung wurde meist eine kleine Probe durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

### **5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Bisformamiden durch Formylierung von Diaminen (AAV 2)**

In Modifikation der Literaturvorschrift<sup>[83b, 84a]</sup> wird eine Lösung des Diamins (1 Äq.) in einer ausgeheizten Glasapparatur unter Argonatmosphäre hergestellt und auf 0°C gekühlt. Im Fall aliphatisch substituierter Diamine wird in 1 mL/mmol abs. Ether gearbeitet, damit das sich bildende Bisformamid während der Reaktion ausfällt. Polarere Diamine oder Diamine mit einer Acetalfunktionalität werden in 10 mL/mmol abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei letzteren noch 6-9 Äq. abs. Pyridin hinzugesetzt. Zu der gekühlten Lösung wird dann tropfenweise mittels einer Spritze ein Überschuß an Essigsäureameisensäureanhydrid (3 - 4.8 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird zunächst für 1 h bei RT gerührt, in Fällen mit längeren Reaktionszeiten wird der Reaktionsmischung dann das Auftauen auf RT ermöglicht. Nach Kontrolle des vollständigen Umsatzes mittels Dünnschichtchromatographie, werden während der Reaktion ausgefallene Bisformamide abgesaugt und mit Ether gewaschen. Die Mutterlauge wird dann prozessiert wie in Fällen, in denen das Bisformamid gelöst im Lösungsmittel der Reaktion verbleibt. Hier wird unter Kühlung mit einem Eisbad die Lösung mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. entsäuert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase nochmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der zurückbleibende Feststoff mit Petrolether digeriert und durch Filtration das Bisformamid isoliert. Dieses wird unter vermindertem Druck getrocknet und ggf. umkristallisiert.

### **5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Diisocyaniden durch Entwässerung von Bisformamiden (AAV 3)**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83b]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben das Bisformamid (1 Äq.) in 10 mL/mmol abs. THF vorgelegt. Es werden 8.2 - 10 Äq. abs. Triethylamin hinzugegeben und mittels eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird

tropfenweise mit 2.8 – 3.3 Äq. Phosphoroxychlorid versetzt, wobei das rasche Ausfallen eines farblosen Festkörpers beobachtet wird. Unter Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mittels Dünnschichtchromatographie wird für 1 h bei 0°C gerührt und dann langsam mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Aliphatisch substituierte Diisocyanide werden mit Ether extrahiert, rein aromatisch substituierte Diisocyanide werden mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Diisocyanid durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

## 5.3 Synthese der phenolisch substituierten Benzothiadiazole

### 5.3.1 Synthese von 4-(2-Benzoyloxyphen-1-yl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **180**

#### 5.3.1.1 4-Brom-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **178**

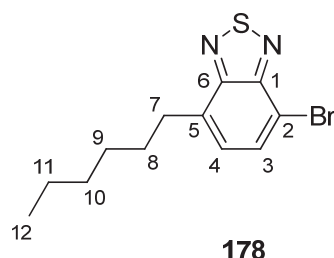
In Anlehnung an die Literatur<sup>[197]</sup> werden in einem ausgeheizten 2-Halskolben mit Rückflusskühler und Argonballon 4.9 g (74.96 mmol, 2.15 Äq.) Zinkstaub in 50 mL abs. DMI suspendiert. Anschließend werden 627 mg (2.47 mmol, 0.07 Äq.) Iod hinzugegeben und die Suspension gerührt bis die Farbe des Iods verschwunden ist (ca. 2 min). Mittels einer Spritze wird dann 6.9 mL (49.4 mmol, 1.42 Äq.) destilliertes *n*-Bromhexan hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 3 h bei 80°C gerührt. Nach der angegebenen Zeitspanne wird die Rührung ausgeschaltet, wobei sich unreaktierter Zinkstaub absetzt. Die überstehende, gräuliche Lösung wird direkt für den Kreuzkupplungsschritt als solche verwendet.

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189b]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 10.25 g (34.87 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **96** in 110 mL einer Lösung von Lithiumbromid in abs. THF (0.96 mmol/mL, 105.3 mmol, 3.02 Äq.) gelöst. Zu dieser Lösung werden 380 mg (0.56 mmol, 0.02 Äq.) PEPPSI-IPr<sup>TM</sup> **126** hinzugegeben und der Schlenkkolben in einem Wasserbad platziert. Über einen Zeitraum von 20 min wird die frisch hergestellte Lösung von Zinkhexylbromid in DMI (siehe oben) mittels einer Spritze zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmt. Die zunächst gelbe Lösung verwandelt sich rasch in eine grünliche Lösung und wird für 10 h über Nacht gerührt. Es



resultiert eine dunkelgrüne Suspension. Die Reaktion wird dann durch vorsichtige Zugabe von 250 mL 0.2 N Na<sub>3</sub>EDTA-Lösung beendet und die Lösung in einen Scheidetrichter überführt. Es wird zweimal mit je 250 mL Essigester extrahiert und die vereinigte organische Phase mit 300 mL Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand auf eine Kieselgelfritte aufgetragen. Es wird mit 500 mL Petrolether eluiert und nach Einengen der entsprechenden Fraktion werden 6.87 g (22.96 mmol, 65 %) 4-Brom-7-n-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **178** als gelbes Öls/Feststoffgemisch erhalten, der genügend rein (> 90 % nach NMR) ist für die weitere Umsetzung.

Durch Chromatographie an Kieselgel (Eluent Petrolether) ist eine weitere Aufreinigung möglich, wodurch die Titelverbindung als hellgelber, faseriger Feststoff isoliert werden kann. (JHS-376)



**R<sub>F</sub>** = 0.4 (PE/E 20/1).

**Smp.:** 31-31.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.85-0.92 (m, 12-H<sub>3</sub>), 1.24-1.46 (m, 9-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>), 1.72-1.84 (m, 8-H<sub>2</sub>), 3.04-3.106 (m, 7-H<sub>2</sub>), 7.227 (dt, 4-H), 7.741 (d, 3-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,7</sub> = 0.9 Hz.

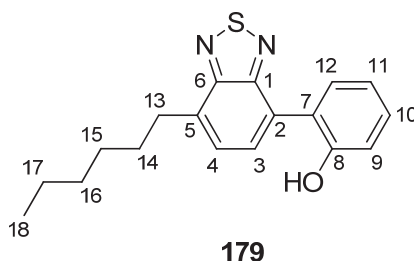
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 14.21 (12-C), 22.73 (11-C), 31.76 (10-C), 29.29 (9-C), 29.72 (8-C), 32.18 (7-C), 111.32 (2-C), 127.91 (4-C), 132.20 (3-C), 136.16 (5-C), 153.53 (6-C), 154.86 (1-C).

**EI-MS:** m/z (I %) = 298 (21, [M]<sup>+</sup>), 228 (48, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 227 (38, [M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 219 (100, [M-Br]<sup>+</sup>), 149 (21, [M-Br-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 148 (20, [M-Br-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>).

EA (C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> S) (%)	ber.:	C 48.17	H 5.05	N 9.36
	gef.:	C 48.46	H 5.11	N 9.49

#### 5.3.1.2 4-(2-Hydroxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **179**

In Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[189a]</sup> werden zu 2.86 g (9.57 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **178** in 30 mL THF sukzessive 130 mg (0.19 mmol, 0.02 Äq.) PEPPSI™-IPr **126**, 1.37 g (3.81 mmol, 0.4 Äq.) 2-Hydroxyphenylboroxin **182** und eine Lösung von 3.9 g (28.22 mmol, 2.95 Äq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 mL Wasser hinzugegeben. Ein Rückflusskühler wird aufgesetzt und der Reaktionsraum mit Argon gespült. Dann wird für 24 h unter DC-Kontrolle zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktionslösung mit 2N HCl neutralisiert und mit 30 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. verdünnt. Es wird zweimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/E 15/1 nach 7/1) gereinigt. Es werden 2.93 g (98 %, 9.38 mmol) 4-(2-Hydroxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **179** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-127)



$R_F = 0.27$  (PE/E 5/1).

**Smp.:** 69-69.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.852 (t, 18-H<sub>3</sub>), 1.23-1.34 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>), 1.34-1.42 (m, 15-H<sub>2</sub>), 1.73-1.81 (m, 14-H<sub>2</sub>), 3.05-3.11 (m, 13-H<sub>2</sub>), 6.898 (dt, 11-H), 6.993 (dd, 9-H), 7.239 (ddd, 10-H), 7.403 (dd, 12-H), 7.507 (br d, 4-H), 7.621 (d, 3-H), 9.431 (s, OH).

$^3J_{3,4} = 7.0$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.2$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.4$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.6$  Hz,  $^3J_{17,18} = 7.1$  Hz,  $^4J_{9,11} = 1.0$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.7$  Hz.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.90 (18-C), 22.03 (17-C), 28.65 (15-C), 29.20 (14-C), 31.07 (16-C), 31.58 (13-C), 115.82 (9-C), 118.69 (11-C), 124.37 (7-C), 127.43 (4-C), 129.04 (10-C), 129.34 (2-C), 129.83 (3-C), 131.49 (12-C), 133.92 (5-C), 153.80 (1-C), 154.58 (6-C), 154.88 (8-C).

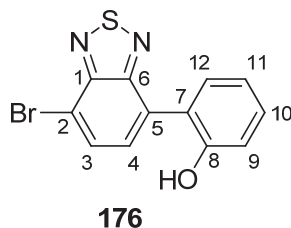
**ESI-MS:**  $m/z$  (I %) = 335.1 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ ) (%)	ber.:	C 69.20	H 6.45	N 8.97
	gef.:	C 69.02	H 6.40	N 8.90

#### 5.3.1.3 4-Brom-7-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **176**

In Modifikation der Literaturvorschrift<sup>[189a]</sup> werden in einem 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter 1.04 g (3.54 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-2,1,3-benzothiadiazol **96** und 50 mg (70  $\mu\text{mol}$ , 0.02 Äq.) PEPPSI<sup>TM</sup>-IPr **126** in 15 mL THF gelöst. Eine Lösung von 1.41 g (10.21 mmol, 2.88 Äq.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10 mL Wasser wird dazugegeben und die Apparatur wird mit Argon gespült. Die Reaktionslösung wird auf 60°C erwärmt und nach Erreichen dieser Temperatur wird über einen Zeitraum von 15 min eine Lösung von 430 mg (1.20 mmol, 0.34 Äq.) 2-Hydroxyphenylboroxin **182** in 10 mL THF zugetropft. Es wird für 4 h bei 60°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. verdünnt und mit Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird soweit unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 2N NaOH und Diethylether (je 40 mL) aufgenommen. Der alkalische Auszug wird langsam in 50 mL eiskaltes Wasser mit 6 mL konz. HCl eingetropft. Nach Extraktion mit Diethylether wird die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und 438 mg (1.43 mmol, 40 %, NMR-Ausbeute) 4-Brom-7-(2-hydroxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **176** isoliert. Als Nebenprodukt fällt 4,7-Bis(2-hydroxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **127** an, dessen Separation aufgrund der einfacheren praktischen Durchführung nach der Schützung mit Benzylchlorid verschoben wird (siehe Kapitel 5.3.1.4). Für die Analytik wurde eine kleine Probe durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3/1 nach CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pur) aufgereinigt. (JHS-081)



**R<sub>F</sub>** = 0.38 (PE/E 1/1).

**Smp.:** 129-130°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 6.526 (br s, OH), 7.07-7.14 (m, 9-H, 11-H), 7.403 (ddd, 10-H), 7.433 (ddd, 12-H), 7.585 (d, 4-H), 7.957 (d, 3-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, <sup>5</sup>J<sub>9,12</sub> = 0.6 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 113.90 (2-C), 118.69 (9-C), 121.72 (11-C), 124.55 (7-C), 130.80 (10-C), 131.20 (4-C), 131.40 (12-C), 131.53 (5-C), 132.85 (3-C), 153.31 (6-C), 153.50 (8-C), 153.62 (1-C).

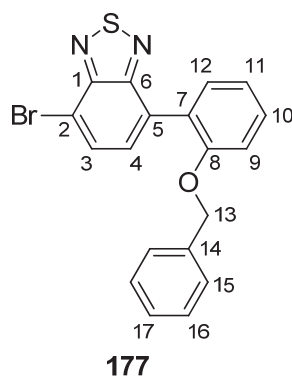
**EI-MS:** m/z (I %) = 306 (70, [M]<sup>+</sup>), 227 (100, [M-Br]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> BrN <sub>2</sub> OS) (%)	ber.:	C 46.92	H 2.30	N 9.12
	gef.:	C 47.05	H 2.414	N 9.09

#### 5.3.1.4 4-Brom-7-(2-benzyloxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **177**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 400 mg (1.30 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-7-(2-hydroxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **176** und 380 mg (2.75 mmol, 2.1 Äq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 13 mL abs. Acton suspendiert. Die rötliche Suspension wird für 15 min heftig gerührt und dann 170 µL (1.43 mmol, 1.1 Äq.) Benzylbromid und 5 mg (30 µmol, 0.02 Äq.) Kaliumiodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht zum

Rückfluss erhitzt. Nach DC-Kontrolle des vollständigen Umsatzes werden 0.2 mL *N,N*-Dimethylethylamin zugegeben und nochmals zum Rückfluss erhitzt. Zum abgekühlten Reaktionsgemisch werden 40 mL Wasser zugegeben und die Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/E 5/1 nach 3/1) gereinigt. Es werden 410 mg (1.03 mmol, 79 %) 4-Brom-7-(2-benzyloxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **177** als gelber Festkörper isoliert. (JHS-076)



$R_F = 0.5$  (PE/E 3/1).

**Smp.:** 101.5-102.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 5.071 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.10-7.16 (m), 7.20-7.26 (m) ( $\Sigma$  9-H, 11-H, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H), 7.425 (ddd, 10-H), 7.513 (dd, 12-H), 7.554 (d, 4-H), 7.782 (d, 3-H).

$^3J_{3,4} = 7.5$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.2$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.6$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.7$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.9$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 70.76 (13-C), 113.07 (2-C), 113.52 (9-C), 121.25 (11-C), 126.44 (14-C), 126.92 (15-C), 127.79 (17-C), 128.49 (16-C), 130.23 (10-C), 130.43 (3-C), 131.67 (12-C), 131.76 (7-C), 132.07 (4-C), 136.92 (5-C), 153.52 (1-C), 153.99 (6-C), 156.18 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 396 (13, [M]<sup>+</sup>), 317 (3, [M-Br]<sup>+</sup>), 226 (16, [M-Br-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

---

**EI-HRMS** [C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>OS]<sup>+</sup>

ber.: 395.9932

gef.: 395.9926

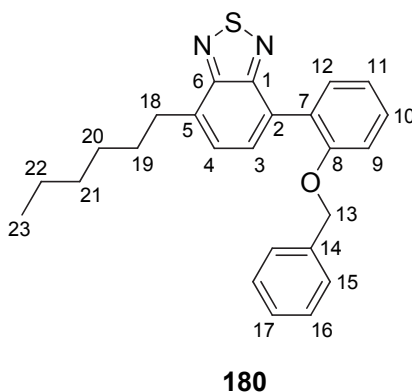
**5.3.1.5 4-(2-Benzyloxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol 180***Aus 4-(2-Hydroxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol 179*

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> werden in einem ausgeheizten Kolben mit Rückflusskühler 3.52 g (11.27 mmol, 1 Äq.) 4-(2-Hydroxyphen-1-yl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **179** in 110 mL abs. Aceton vorgelegt. In dieser Lösung werden 3.11 g (22.50 mmol, 2 Äq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suspendiert und die Suspension für 30 min bei RT gerührt. Anschließend werden 130 mg (0.78 mmol, 0.07 Äq.) KI und 2.0 mL (16.84 mmol, 1.49 Äq.) Benzylbromid hinzugefügt und die Suspension für 3 h zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) werden 0.7 mL *N,N*-Dimethylethylamin hinzugefügt und nochmals für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und Petrolether aufgenommen. Dabei ausfallende Salze werden mit etwas Wasser wieder in Lösung gebracht und die wässrige Phase wird nochmals mit Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. 4.50 g (11.18 mmol, 99 %) 4-(2-Benzyloxyphen-1-yl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **180** werden als gelbes Öl in quantitativer Ausbeute isoliert. (JHS-160)

*Aus 4-Brom-7-(2-benzyloxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol 177*

In Modifikation der Literaturvorschriften<sup>[83b, 189b]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 6.04 g (1.39 mmol/g, 8.41 mmol, 2.44 Äq.) einer Lösung von ZnCl<sub>2</sub> in trockenen THF auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 9.62 g (0.73 mmol/g, 7.02 mmol, 2.04 Äq.) einer Lösung von *n*-Hexylmagnesiumbromid in trockenen THF hinzugegeben und die resultierende Lösung für weitere 30 min bei 0°C gerührt. Dann werden sukzessive 979 mg (11.27 mmol, 3.27 Äq.) LiBr, 6 mL trockenes 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 72 mg (0.11 mmol, 0.03 Äq.) PEPPSI™-IPr **126** und 1.37 g (3.45 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-7-(2-benzyloxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **177** hinzugegeben und das Eisbad entfernt. Die Reaktionsmischung wird für 48 h unter DC-Kontrolle gerührt, wobei das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet wird. Danach wird die Reaktionsmischung mit 100 mL

Diethylether verdünnt und die organische Phase mit 75 mL 0.2 N Na<sub>3</sub>EDTA-Lsg., 75 mL Wasser und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Flashsäulenchromatographie an Kieselgel (PE/E 30/1 nach 5/1) gereinigt. Es werden 853 mg (2.12 mmol, 61 %) 4-(2-Benzoyloxyphen-1-yl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **180** als leuchtend gelbes Öl isoliert. (JHS-094)



$R_F = 0.51$  (PE/E 9/1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.925 (t, 23-H<sub>3</sub>), 1.31-1.43 (m, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>), 1.45-1.52 (m, 20-H<sub>2</sub>), 1.84-1.94 (m, 19-H<sub>2</sub>), 3.15-3.21 (m, 18-H<sub>2</sub>), 5.082 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.10-7.16 (m), 7.18-7.25 (m) ( $\Sigma$  9-H, 11-H, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H), 7.400 (ddd, 10-H), 7.418 (dt, 4-H), 7.548 (dd, 12-H), 7.611 (d, 3-H).

$^3J_{3,4} = 7.0$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.2$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.4$  Hz,  $^3J_{22,23} = 7.2$  Hz,  $^4J_{4,18} = 0.8$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.7$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.25 (23-C), 22.78 (22-C), 31.86 (21-C), 29.43 (20-C), 29.80 (19-C), 32.44 (18-C), 70.67 (13-C), 113.59 (9-C), 121.23 (11-C), 126.80 (15-C), 127.25 (4-C), 127.59 (17-C), 127.65 (7-C), 128.38 (16-C), 129.53 (2-C), 129.62 (10-C), 130.08 (3-C), 131.78 (12-C), 135.29 (5-C), 137.26 (14-C), 154.48 (1-C), 155.23 (6-C), 156.34 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 402 (51, [M]<sup>+</sup>), 311 (26, [M-Bn]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** [C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS]<sup>+</sup>

ber.: 402.1766

gef.: 402.1741

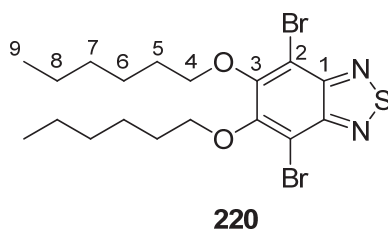
### 5.3.2 Synthese von 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **221**

*Sequenz C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp3</sub> Kupplung vor C<sub>sp2</sub>-C<sub>sp2</sub> Kupplung*

#### 5.3.2.1 4-Brom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-4-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **309**

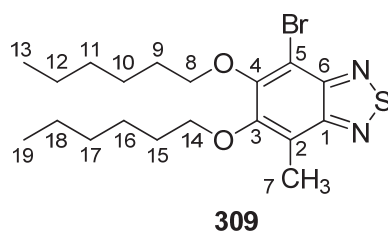
In Anlehnung an die Literatur<sup>[58a, 198]</sup> werden in einem ausgeheizten 100 mL 2-Halskolben mit Rückflusskühler drei volle Löffelspatel aktiviertes Molsieb 4 Å unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dazu werden 10.0 g (20.23 mmol, 1 Äq.) 4,7-Dibrom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol **220**, 690 mg (1.02 mmol, 0.05 Äq.) PEPPSI-IPr<sup>TM</sup> **126** und 4.48 g (32.42 mmol, 1.6 Äq.) Kaliumcarbonat hinzugefügt. Die eingewogenen Feststoffe werden mit 25 mL abs. Dioxan und mit 2.12 g (0.5 g/g, 8.44 mmol, 0.42 Äq.) Trimethylboroxin in THF versetzt und die gelb-bräunliche Suspension wird auf 100°C erhitzt. Nach 15 h wird eine Probe für die NMR-Spektroskopie entnommen und durch Filtration über Celite und Kieselgel gereinigt. Da hierbei ungenügender Umsatz festgestellt wird, werden nochmals 1.98 g 2.12 g (0.5 g/g, 8.44 mmol, 0.42 Äq.) Trimethylboroxin in THF mittels einer Spritze zur Reaktionsmischung gegeben und erneut über Nacht auf 100°C erhitzt. Nach weiteren 19 h Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen und durch Filtration über ein Pad aus Celite von den Anorganika befreit. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand auf Kieselgel immobilisiert. Anschließend wird zur Reinigung über eine Kieselgelfritte filtriert (PE pur 800 mL und PE/E 15/1 500 mL). Die Vorfraktion mit reinem PE wird verworfen und nach Einengen der zweiten Fraktion am Rotationsverdampfer werden 7.09 g eines dunkelgelben Öls isoliert. Dieses besteht nach NMR-Spektroskopie aus einem mittels Säulenchromatographie nicht trennbaren Gemisches aus 4,7-Dibrom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-2,1,3-benzothiadiazol **220** (4.46 mmol, 61 % Gehalt), 4-Brom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **309** (8.75 mmol, 27 % Gehalt, 22 % theoretische Ausbeute) und 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4,7-bismethyl-2,1,3-benzothiadiazol **310** (2.31 mmol, 12 % Gehalt). (JHS-413)





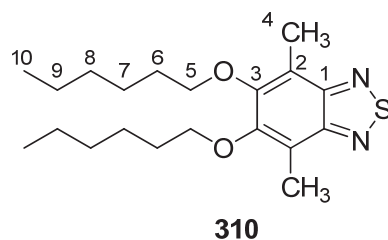
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.915 (t, 9- $\text{H}_6$ ), 1.23-1.61 (m, 6- $\text{H}_4$ , 7- $\text{H}_4$ , 8- $\text{H}_4$ ), 1.76-1.94 (m, 5- $\text{H}_4$ ), 4.154 (t, 4- $\text{H}_4$ ).

$^3J_{4,5} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{8,9} = 6.9 \text{ Hz}$ .



**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.915 (t, 13- $\text{H}_3$ , 19- $\text{H}_3$ ), 1.23-1.61 (m, 10- $\text{H}_2$ , 11- $\text{H}_2$ , 12- $\text{H}_2$ , 16- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ ), 1.76-1.94 (m, 9- $\text{H}_2$ , 15- $\text{H}_2$ ), 2.580 (s, 7- $\text{H}_3$ ), 4.023 (t, 14- $\text{H}_2$ ), 4.131 (t, 8- $\text{H}_2$ ).

$^3J_{8,9} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{12,13} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{14,15} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{18,19} = 6.9 \text{ Hz}$ .

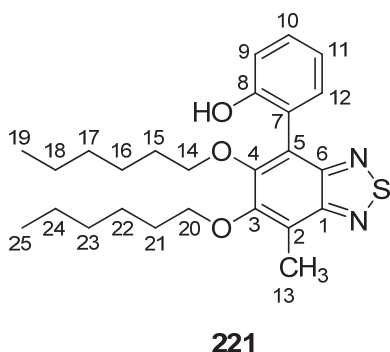


**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.915 (t, 10- $\text{H}_6$ ), 1.230-1.610 (m, 7- $\text{H}_4$ , 8- $\text{H}_4$ , 9- $\text{H}_4$ ), 1.760-1.940 (m, 6- $\text{H}_4$ ), 2.580 (s, 4- $\text{H}_6$ ), 4.000 (t, 5- $\text{H}_4$ ).

$^3J_{5,6} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{9,10} = 6.9 \text{ Hz}$ .

### 5.3.2.2 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **221**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189a]</sup> werden in einem 2-Halskolben 7.09 g (8.75 mmol, 1 Äq., 27 % Gehalt) 4-Brom-5,6-bis(*n*-hexyloxy)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **309** vorgelegt und sukzessive mit 2.4 g (6.67 mmol, 0.76 Äq.) 2-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182**, 336 mg (0.49 mmol, 0.03 Äq.) PEPPSI-IPr<sup>TM</sup> **126** und 50 mL THF versetzt. Anschließend werden 4.53 g (32.78 mmol, 1.99 Äq.) Kaliumcarbonat in 30 mL Wasser gelöst und diese zur Reaktionslösung gegeben. Die Apparatur wird mit Argon gespült und das 2-Phasensystem zum Rückfluss erhitzt. Nach 14 h wird die Reaktion nach DC-Kontrolle abgebrochen und das THF weitgehend am Rotationsverdampfer entfernt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 70 mL 2N NaOH gewaschen. Anschließend wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird auf Kieselgel immobilisiert und durch Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 1/1) 1.22 g (2.76 mmol, 14 % über 2 Stufen) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **221** als gelbes Öl isoliert. (JHS-414)



$R_F = 0.24$  (PE/E 5/1).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.794 (t, 25-H<sub>3</sub>), 0.874 (t, 19-H<sub>3</sub>), 1.01-1.20 (m), 1.23-1.54 (m) ( $\Sigma$  16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>), 1.73-1.81 (m, 15-H<sub>2</sub>), 2.574 (s, 13-H<sub>3</sub>), 3.800 (t, 20-H<sub>2</sub>), 3.95-4.07 (m, 14-H<sub>2</sub>), 6.849 (ddd, 11-H), 6.940 (dd, 9-H), 7.141 (dd, 12-H), 7.229 (ddd, 10-H), 9.177 (s, OH).

<sup>3</sup> $J_{9,10} = 8.2$  Hz, <sup>3</sup> $J_{10,11} = 7.5$  Hz, <sup>3</sup> $J_{11,12} = 7.5$  Hz, <sup>3</sup> $J_{18,19} = 7.2$  Hz, <sup>3</sup> $J_{20,21} = 6.3$  Hz, <sup>3</sup> $J_{24,25} = 7.1$  Hz, <sup>4</sup> $J_{9,11} = 1.0$  Hz, <sup>4</sup> $J_{10,12} = 1.7$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 11.40 (13-C), 13.76 (25-C), 13.81 (19-C), 21.99 (CH<sub>2</sub>), 22.06 (CH<sub>2</sub>), 24.88 (22-C), 25.25 (16-C), 29.46 (21-C), 29.83 (15-C), 30.87 (23-C), 31.09 (17-C), 73.18 (20-C), 73.41 (14-C), 115.44 (9-C), 118.30 (11-C), 119.68 (2-C), 120.04 (5-C), 121.08 (7-C), 129.00 (10-C), 131.60 (12-C), 152.01 (6-C), 152.43 (1-C), 152.73 (4-C), 153.14 (3-C), 155.26 (8-C).

**EI-MS:** m/z (I %) = 442 (48, [M]<sup>+</sup>), 358 (22, [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 274 (100, [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 256 (52, [M-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 43 (39, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** [C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>

ber.: 422.229

gef.: 395.22756

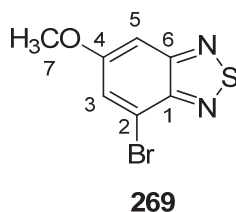
### 5.3.3 Synthese von 4-(2-Hydroxyphen-1-yl)-5-hydroxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **247**

#### 5.3.3.1 4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **269**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[58a, 199]</sup> werden in einem 2 L 2-Halskolben mit Rückflusskühler 37.0 g (149.7 mmol, 1 Äq.) 2-Brom-4-methoxy-6-nitroanilin **267** in 750 mL Ethanol vorgelegt und mit 60 mL 37 %iger Salzsäure versetzt. Anschließend werden 52.0 g (0.44 mol, 2.9 Äq.) Zinnstaub und 90 g (0.76 mol, 5 Äq.) Zinngranalien zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung schnell erwärmt. Mittels eines Heizpilzes (Stufe 1) wird für 45 min zum Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeitspanne indiziert dünnschichtchromatographische Kontrolle den vollständigen Umsatz und es wird von restlichen festen Bestandteilen abfiltriert. Danach werden 348 g (0.93 mmol) KOH als 15 %ige wässrige Lösung zugegeben und die entstehende Suspension aufgekocht. Die ausgefallene Zinnsäure wird abfiltriert und der Filterkuchen mit Ethanol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gespült. Am Rotationsverdampfer wird die Lösung eingedunstet und der Rückstand dreimal mit je 200 mL Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und das Waschwasser mit 100 mL Essigester rückextrahiert. Anschließend wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 29.9 g (137.7 mmol, 92 %) rohes 3-Brom-

5-methoxy-1,2-phenyldiamin **268** als schwarzer Festkörper isoliert, welcher direkt weiter umgesetzt wird. (JHS-544)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[167]</sup> werden in einem 4-Halskolben mit Gaseinleitungs-lanze, Innenthermometer und Rückflusskühler 29.9 g (137.7 mmol) rohes 3-Brom-5-methoxy-1,2-phenyldiamin **268** in 420 mL Benzol und 210 mL destillierten Triethylamin gelöst. Es werden 3.0 mL (32.8 mmol, 0.2 Äq.) frisch destilliertes Anilin zugesetzt und die Lösung mit einem Eisbad gekühlt. In die so temperierte Lösung wird aus einer Gasbombe SO<sub>2</sub> eingeleitet und zwar so, dass die Innentemperatur der Reaktionslösung 40°C nicht überschreitet. Es wird solange SO<sub>2</sub> eingeleitet bis die Lösung gesättigt ist. Dieser Punkt wird durch Absinken der Temperatur der Reaktionslösung durch das Eisbad und das heftige Anspringen des an der Apparatur befestigten Blasen Zählers beobachtet. Danach wird das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Kontrolle des vollständigen Umsatzes mittels DC werden langsam 200 mL Wasser und 200 mL Essigester zugesetzt. Über einen Rundfilter wird etwas schwarzes, teerartiges Material abgetrennt und die Phasen in einem Scheidetricher getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 200 mL Essigester extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 50.6 g eines rot-braunen Festkörpers isoliert, welcher auf 40 g Kieselgel immobilisiert wird. Das so präparierte Rohprodukt wird über eine Kieselgelfritte mit 3 Portionen à 2 L PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1, v/v) eluiert. Das Einengen der ersten beiden Fraktionen liefert 27.4 g (111.9 mmol, 74 % über 2 Stufen) 4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **269** als farblose Härchen. (JHS-545)



$R_F = 0.23$  (PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1).

**Smp.:** 130-131°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 3.884 (s, 7-H<sub>3</sub>), 7.109 (d, 5-H), 7.519 (d, 3-H).

<sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2.2 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 56.15 (7-C), 97.59 (5-C), 114.36 (2-C), 127.70 (3-C), 149.87 (1-C), 155.32 (6-C), 161.45 (4-C).

**EI-MS:** m/z (I %) = 244 (99, [M]<sup>+</sup>), 214 (26, [M-OCH<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>), 32 (74, [CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrN <sub>2</sub> OS) (%)	ber.:	C 34.30	H 2.06	N 11.43
	gef.:	C 34.46	H 2.084	N 11.26

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.6.

#### 5.3.3.2 4-*n*-Hexyl-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **270**

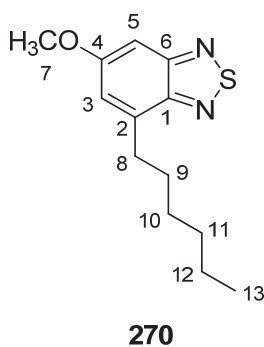
##### *Darstellung der benötigten Zn-Spezies*

In Anlehnung an die Literatur<sup>[197]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 85 mL abs. DMI unter Argonatmosphäre vorgelegt. Darin werden 8.36 g (127.5 mmol, 2.3 Äq. bezogen auf das Edukt) Zinkstaub suspendiert und mit 990 mg (3.8 mmol) Iod versetzt. Die Suspension wird heftig bei RT gerührt, wobei innerhalb von drei Minuten die Farbe des Iods verschwindet. Anschließend werden 12 mL (85 mmol, 1.5 Äq.) *n*-Bromhexan, welches vorher auf Molsieb 3 Å destilliert wurde, mittels einer Spritze zugefügt. Die Reaktionsmischung wird für 3 h auf 80°C erhitzt, wodurch nach Literaturangabe eine 1 M Lösung der Zinkhexyl-Spezies in DMI resultiert. Diese wird nach Absetzen überschüssigen Zinks direkt als solche verwendet.

##### *Kreuzkupplungsschritt*

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189b]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 13.6 g (55.49 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **269** in 100 mL einer 1.66 mmol/mL Lithiumbromidlösung (166 mmol, 3 Äq.) in abs. THF gelöst und mit weiteren 60 mL abs. THF verdünnt. Zusätzlich werden 1.013 g (1.49 mmol, 0.03 Äq.) PEPPSI-IPr **126** gelöst. Dann wird mittels eines Schlauches, welcher auf einer Seite mit einer abgeschnittenen Spritze und Glaswolle versehen ist, die frisch hergestellte Lösung von Zinkhexylbromid in das

Reaktionsgefäß überführt. Dies geschieht durch kurzzeitiges Anlegen von Vakuum, um so eine kontrollierte Reagenzzufuhr zu ermöglichen. Bei der Zugabe ist eine starke Erwärmung der Reaktionsmischung zu verzeichnen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer verfärbt sich die zu Beginn gelbe Lösung ins rot-bräunliche und das Ausfallen eines Feststoffes kann beobachtet werden. Nach vollständiger Zugabe der Zinkhexyllösung wird noch eine Stunde bei RT gerührt und dann mittels DC vollständiger Umsatz festgestellt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 400 mL 0.2 N Na<sub>3</sub>EDTA-Lösung beendet, wobei nochmals eine geringfügig Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Es werden 200 mL Diethylether hinzugegeben und die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 200 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 150 mL Wasser und 200 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Mit 100 mL Diethylether werden die vereinigten Waschlösungen rückextrahiert und die etherische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 16.6 g eines dunkelbraunen Öls erhalten. Dieses wird mit 500 mL PE/MTBE (v/v, 5/1) über eine Kieselgelfritte gespült und nach erneutem Einengen am Rotationsverdampfer 13.5 g eines bräunlichen Öls erhalten. Nach Aufreinigung durch Flashsäulen-Chromatographie an Kieselgel werden 11.04 g (44.1 mmol, 79 %) 4-*n*-Hexyl-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **270** als gelbes Öl isoliert. Zusätzlich können 888 mg (5.34 mmol, 9 %) der dehalogenierten Spezies 5-Methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **271** isoliert werden. (JHS-546)



$R_F = 0.53$  (PE/MTBE 5/1).

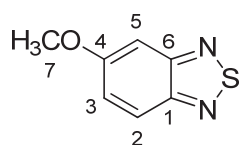
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.871 (t, 13-H<sub>3</sub>), 1.25-1.35 (m, 11-H<sub>2</sub>, 12-H<sub>2</sub>), 1.35-1.43 (m, 10-H<sub>2</sub>), 1.73-1.80 (m, 9-H<sub>2</sub>), 3.01-3.05 (m, 8-H<sub>2</sub>), 3.882 (s, 7-H<sub>3</sub>), 7.01-7.03 (m, 3-H, 5-H).

<sup>3</sup>J<sub>12,13</sub> = 7.3 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 14.29 (13-C), 22.82 (12-C), 29.38 (10-C), 29.47 (9-C), 31.87 (11-C), 32.13 (8-C), 55.79 (7-C), 95.68 (5-C), 122.86 (3-C), 136.67 (2-C), 151.89 (1-C), 156.64 (6-C), 161.78 (4-C).

**EI-MS:** m/z (I %) = 250 (35, [M]<sup>+</sup>), 219 (11, [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>), 180 (100, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 179 (22, [M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 32 (47, [CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS) (%)	ber.:	C 62.37	H 7.25	N 11.19
	gef.:	C 62.35	H 7.293	N 10.86



**271**

**R<sub>F</sub>** = 0.7 (PE/EE 1/3 + 1 % DMEA).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 3.894 (s, 7-H<sub>3</sub>), 7.33-7.39 (m, 3-H, 5-H), 7.89-7.94 (m, 2-H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 55.95 (7-C), 98.07 (5-C), 121.40 (3-C), 125.38 (2-C), 150.65 (1-C), 155.72 (6-C), 161.01 (4-C).

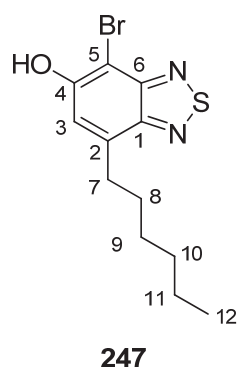
**EI-MS:** m/z (I %) = 166 (100, [M]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OS) (%)	ber.:	C 50.59	H 3.64	N 16.86
	gef.:	C 50.73	H 3.659	N 16.69

#### 5.3.3.3 4-Brom-5-hydroxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **247**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[200]</sup> werden in einem 2-Halskolben 7.1 g (28.36 mmol, 1 Äq.) 4-*n*-Hexyl-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **270** und 80 mL (0.47 mol, 48 %) HBr in Wasser

vorgelegt. Das zweiphasige System wird im Ölbad für 1 h auf 120-140°C erhitzt. Beim Abkühlen auf RT fällt ein gelber Feststoff aus und durch DC-Kontrolle kann vollständiger Umsatz des Eduktes festgestellt werden. Zur besseren Rührbarkeit der Suspension werden 120 mL konz. Essigsäure zugesetzt und der Kolben mit Alufolie umwickelt. Anschließend wird über einen Zeitraum von 5 Minuten tropfenweise 1.6 mL (31.19 mmol, 1.1 Äq.) Brom hinzugegeben,<sup>[201]</sup> wobei noch mehr gelber Feststoff ausfällt. Die resultierende Suspension wird 15 Minuten bei RT gerührt und dann auf 200 mL eiskaltes Wasser und 200 mL Ether gegeben. Durch portionsweise Zugabe von 215 g NaHCO<sub>3</sub> wird neutralisiert und die wässrige Phase noch zweimal mit je 200 mL Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden sukzessive mit 0.01 M NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. und ges. NaCl-Lsg gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden 9.2 g eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten, welches auf Kieselgel immobilisiert wird. Durch Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 1/1) werden 7.02 g (22.27 mmol, 78 %) 4-Brom-5-hydroxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **247** als leicht gelblicher Festkörper isoliert. (JHS-564)



$R_F = 0.45$  (PE/E 5/1).

**Smp.:** 118-119.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.884 (t, 12-H<sub>3</sub>), 1.20-1.46 (m, 9-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>), 1.71-1.84 (m, 8-H<sub>2</sub>), 3.01-3.08 (m, 7-H<sub>2</sub>), 5.96 (s, OH), 7.208 (t, 3-H).

$^3J_{11,12} = 7.1$  Hz,  $^4J_{3,7} = 0.9$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.29 (12-C), 22.81 (11-C), 29.43 (9-C), 29.53 (8-C), 31.84 (10-C), 32.00 (7-C), 93.25 (5-C), 120.88 (3-C), 136.93 (2-C), 151.25 (1-C), 153.79 (6-C), 154.81 (4-C).

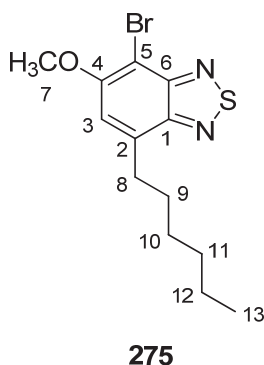


**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 314 (25,  $[M]^+$ ), 244 (97,  $[M-C_2H_4-C_3H_6]^+$ ), 243 (26,  $[M-C_5H_{11}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $C_{12}H_{15}BrN_2OS$ ) (%)	ber.:	C 45.72	H 4.80	N 8.89
	gef.:	C 45.76	H 4.731	N 8.842

#### 5.3.3.4 4-Brom-5-methoxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **275**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[201]</sup> werden 2.11 g (8.43 mmol, 1 Äq.) 4-*n*-Hexyl-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazol **270** in 40 mL  $CHCl_3$  gelöst. Anschließend werden 1.50 g (8.43 mmol, 1 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in einer Portion zugegeben und der Kolben zwecks Lichtausschluss mit Alufolie umwickelt. Die Suspension wird für 1 h bei RT gerührt, wobei nach der angegebenen Zeit eine klare, gelbe Lösung entstanden ist. Die organische Phase wird nacheinander mit 20 mL 0.01 M  $NaHSO_3$ -Lsg., 2 N  $NaOH$ -Lsg. und ges.  $NaCl$ -Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen über  $Na_2SO_4$  wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus 20 mL *n*-Hexan umkristallisiert. Der durch Abkühlen auf 0°C ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und am Rotationsverdampfer getrocknet. Es werden 1.62 g 4-Brom-5-methoxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **275** als blassgelber Feststoff isoliert. Die einrotierte Mutterlauge wird zur Ausbeutesteigerung nochmals der oben beschriebenen Bromierungsprozedur unterzogen. Nach Umsetzung mit 452 mg (2.54 mmol, 0.3 Äq.) *N*-Bromsuccinimid in 10 mL  $CHCl_3$  und entsprechender Aufarbeitung werden nach Kristallisation bei 5°C aus *n*-Hexan 728 mg der Titelverbindung als gelblich-grün schimmernde Kristalle isoliert. Insgesamt werden so 2.34 g (7.11 mmol, 84 %) 4-Brom-5-methoxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **275** isoliert. (JHS-551)



$R_F = 0.55$  (PE/MTBE 7/1).

**Smp.:** 60-60.5°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.888 (t, 13- $\text{H}_3$ ), 1.27-1.37 (m, 11- $\text{H}_2$ , 12- $\text{H}_2$ ), 1.38-1.46 (m, 10- $\text{H}_2$ ), 1.76-1.83 (m, 9- $\text{H}_2$ ), 3.07-3.11 (m, 8- $\text{H}_2$ ), 4.074 (s, 7- $\text{H}_3$ ), 7.250 (t, 3- $\text{H}$ ).

$^3J_{12,13} = 7.1$  Hz,  $^4J_{3,8} = 0.7$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.22 (13-C), 22.73 (12-C), 29.33 (10-C), 29.86 (9-C), 31.75 (11-C), 32.55 (8-C), 57.80 (7-C), 96.11 (5-C), 117.06 (3-C), 136.28 (2-C), 150.82 (1-C), 154.56 (6-C), 157.36 (4-C).

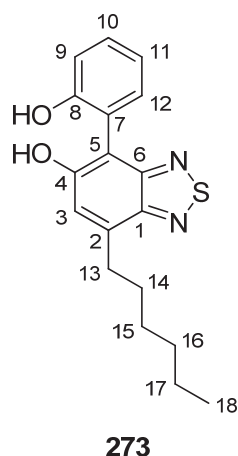
**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 328 (34,  $[\text{M}]^+$ ), 297 (19,  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ ), 258 (100,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 257 (36,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{OS}$ ) (%)	ber.:	C 47.42	H 5.20	N 8.51
	gef.:	C 47.57	H 5.146	N 8.472

#### 5.3.3.5 7-*n*-Hexyl-5-hydroxy-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **273**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189a]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler 8.0 g (25.38 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-5-hydroxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **247** und 387 mg (0.57 mmol, 0.02 Äq.) PEPPSI-IPr **126** in 101 mL THF gelöst. Dazu wird eine Lösung aus 10.5 g (76.13 mmol, 3 Äq.) Kaliumcarbonat in 35 mL Wasser gegeben. In das zweiphasige

System wird mittels einer Spritze 6.9 mL (32.99 mmol, 1.3 Äq.) 2-Hydroxyphenylboronsäurepinakolester **272** hinzugefügt und die Apparatur mit Argon gespült. Dann wird unter DC-Kontrolle für 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit 40 mL 2N HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und 11.9 g eines dunkelbraunen Öls als Rohprodukt isoliert. Durch wiederholte Flashsäulenchromatographie (PE/EE 12/1 + 1 % MEOH nach PE/EE 1/1 + 1 % MeOH) werden 4.18 g 7-*n*-Hexyl-5-hydroxy-4-(2-hydroxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **273** (12.7 mmol, 50 %, 79 % Reinheit nach NMR) als gelber Feststoff isoliert. Die hauptsächlichen Verunreinigungen, die sich aufgrund des sehr ähnlichen R<sub>F</sub>-Wertes chromatographisch nicht vollständig abtrennen lassen, werden als dehalogeniertes Edukt **274** und Biphenol **80** mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie identifiziert. (JHS-565)



R<sub>F</sub> = 0.19 (PE/MTBE 3/1).

Smp.: 104-104.5°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.906 (t, 18-H<sub>3</sub>), 1.29-1.40 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>), 1.42-1.49 (m, 15-H<sub>2</sub>), 1.79-1.86 (m, 14-H<sub>2</sub>), 3.07-3.13 (m, 13-H<sub>2</sub>), 6.030 (br s, OH), 6.230 (br s, OH), 7.06-7.13 (m, 9-H, 11-H), 7.22-7.23 (m, 3-H), 7.32-7.37 (m, 10-H), 7.447 (dd, 12-H).  
<sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>17,18</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.7 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 14.34 (18-C), 22.85 (17-C), 29.47 (15-C), 29.54 (14-C), 31.90 (16-C), 32.20 (13-C), 108.48 (5-C), 118.28 (11-C), 119.54 (7-C), 122.19 (9-C),

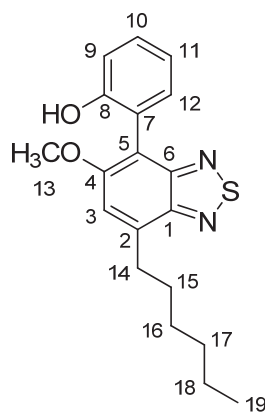
122.45 (3-C), 130.86 (10-C), 131.96 (12-C), 137.41 (2-C), 151.76 (4-C), 153.79 (8-C), 155.24 (1-C), 155.33 (6-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 328 (97,  $[M]^+$ ), 258 (100,  $[M-C_2H_4-C_3H_6]^+$ ), 229 (27,  $[M-C_2H_4-C_3H_6-CO]^+$ ).

<b>EA</b> ( $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ ) (%)	ber.:	C 65.83	H 6.14	N 8.53
	gef.:	C 65.89	H 6.141	N 8.301

#### 5.3.3.6 7-*n*-Hexyl-5-methoxy-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **276**

In Modifikation der Literaturvorschrift<sup>[189a]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler 1.5 g (4.56 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-5-hydroxy-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **247** und 69 mg (0.1 mmol, 0.02 Äq.) PEPPSI-IPr **126** in 20 mL THF gelöst. Dazu wird eine Lösung von 1.9 g (13.7 mmol, 3 Äq.) Kaliumcarbonat in 13 mL Wasser gegeben. In das zweiphasige System wird mittels einer Spritze 1.2 mL (5.73 mmol, 1.26 Äq.) 2-Hydroxyphenylboronsäurepinakolester **272** hinzugefügt und die Apparatur mit Argon gespült. Dann wird unter DC-Kontrolle für 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Umsatz wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand mit 6.8 mL 2 N HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 100 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknung über  $Na_2SO_4$  wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und 2.5 g eines dunkelgelben Öls als Rohprodukt isoliert. Durch Flashsäulenchromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/EE 3/1) werden 1.57 g eines gelben Festkörpers isoliert, der im  $^1H$ -NMR-Spektrum noch leicht verunreinigt ist. Dieser Feststoff wird in wenigen Tropfen  $CH_2Cl_2$  angelöst und mit 10 mL *n*-Hexan versetzt. Nach Kristallisation im Kühlschrank werden 1.41 g 7-*n*-Hexyl-5-methoxy-4-(2-hydroxyphen-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **275** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-569)



**276**

$R_F = 0.49$  (PE/EE 3/1).

**Smp.:** 65.5-66.5°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.922 (t, 19- $\text{H}_3$ ), 1.31-1.42 (m, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ ), 1.45-1.52 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 1.83-1.90 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 3.16-3.20 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 3.978 (s, 13- $\text{H}_3$ ), 5.90 (s, OH), 7.08-7.13 (m, 9-H, 11-H), 7.367 (ddd, 10-H), 7.511 (dd, 12-H).

$^3J_{9,10} = 8.3$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.3$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.7$  Hz,  $^3J_{18,19} = 7.0$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.7$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.22 (19-C), 22.74 (18-C), 29.43 (16-C), 29.85 (15-C), 31.79 (17-C), 32.72 (14-C), 58.12 (13-C), 113.02 (5-C), 117.67 (3-C), 117.94 (9-C), 120.77 (11-C), 121.48 (7-C), 129.94 (10-C), 137.07 (2-C), 151.72 (1-C), 153.92 (8-C), 155.58 (6-C), 156.52 (4-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 342 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 311 (69,  $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$ ), 272 (52,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 271 (43,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ), 241 (25,  $[\text{M}_{272}-\text{OCH}_3]^+$ ).

**EA** ( $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) (%)

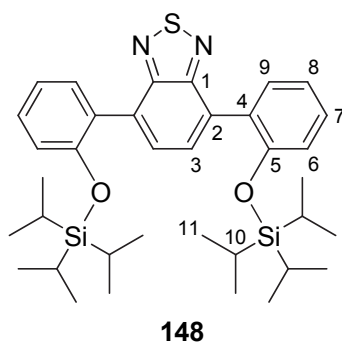
ber.:	C 66.64	H 6.48	N 8.18
gef.:	C 66.62	H 6.493	N 8.151

## 5.4 Synthese der Monomere

### 5.4.1 Synthese von 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **147**

#### 5.4.1.1 4,7-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **148**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> wird eine Lösung von 966 mg (3.02 mmol, 1 Äq.) 4,7-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **127**, 1.4 mL (9.27 mmol, 3.07 Äq.) trockenes Triethylamin und 100 mg (0.82 mmol, 0.27 Äq.) DMAP in 15 mL trockenem Dichlormethan auf 0°C abgekühlt. Mittels einer Spritze werden tropfenweise 1.9 mL (8.9 mmol, 2.95 Äq.) Triisopropylsilylchlorid hinzugefügt und die Reaktionslösung für weitere 15 h unter DC-Kontrolle gerührt, wobei die Lösung auf RT auftauht. Anschließend wird für weitere 24 h zum Rückfluss erhitzt und danach mit 0.5 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und weiteren 5 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit 10 mL Petrolether extrahiert. Am Rotationsverdampfer wird die Dichlormethanphase eingeeengt und in Wasser und Petrolether (je 10 mL) aufgenommen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Es können 1.34 g (2.12 mmol, 70 %) 4,7-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **148** isoliert werden. (JHS-134)



$R_F = 0.69$  (PE/E 9/1).

**Smp.:** 92.5-94.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.866 (d, 11-H<sub>36</sub>), 1.00-1.10 (m, 10-H<sub>6</sub>), 7.024 (dd, 6-H<sub>2</sub>), 7.100 (dt, 8-H<sub>2</sub>), 7.321 (ddd, 7-H<sub>2</sub>), 7.511 (dd, 9-H<sub>2</sub>) 7.697 (s, 3-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup> $J_{6,7} = 8.2$  Hz, <sup>4</sup> $J_{6,8} = 0.9$  Hz, <sup>3</sup> $J_{7,8} = 7.4$  Hz, <sup>4</sup> $J_{7,9} = 1.8$  Hz, <sup>3</sup> $J_{8,9} = 7.5$  Hz, <sup>3</sup> $J_{10,11} = 7.4$  Hz.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 12.95 (10-C), 17.89 (11-C), 119.30 (6-C), 120.94 (8-C), 129.13 (4-C), 129.46 (3-C), 129.76 (7-C), 131.62 (2-C), 131.81 (9-C), 153.78 (5-C), 154.58 (1 C).

**ESI-MS:**  $m/z$  (I %) = 655.4 (100,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

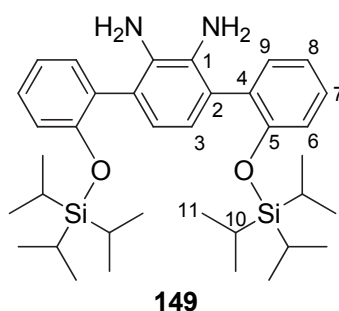
**EI-HRMS**  $[\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}_2]^+$

ber.: 632.3288

gef.: 632.3273

#### 5.4.1.2 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **149**

Gemäß *AAV I* werden 316 mg 316 mg (0.5 mmol, 1 Äq.) 4,7-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **148** mit drei Portionen  $\text{NaBH}_4$  (189 mg (5 mmol, 10 Äq.), 50 mg (1.32 mmol, 2.6 Äq.), 101 mg (2.67 mmol, 5.3 Äq.) und zwei Portionen  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (12 mg (50  $\mu\text{mol}$ , 0.1 Äq.), 17 mg (70  $\mu\text{mol}$ , 0.14 Äq.)) in 5 mL Ethanol und 2 mL THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung mittels Chromatographie an Kieselgel (PE/E/DMEA 60/1/0.01 nach 30/1/0.01) konnten 193 mg (0.32 mmol, 63 %) 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **149** als gelbes Öl isoliert werden. (JHS-135)



$R_F = 0.48$  (PE/E 5/1 + 1 % DMEA).

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.80-1.20 (m, 10- $\text{H}_6$ , 11- $\text{H}_{36}$ ), 3.415 (br s,  $(\text{NH}_2)_2$ ), 6.60-6.80 (br s, 3- $\text{H}_2$ ), 6.92-6.97 (m, 6- $\text{H}_2$ ), 6.99-7.05 (m, 8- $\text{H}_2$ ), 7.15-7.34 (m, 7- $\text{H}_2$ , 9- $\text{H}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 12.93 (10-C), 17.94 (11-C), 119.54 (6-C), 121.39 (8-C), 121.45 (3-C), 126.30 ( $\text{C}_q$ ), 128.53 (CH), 131.43 ( $\text{C}_q$ ), 131.99 ( $\text{C}_q$ ), 133.12 ( $\text{C}_q$ ), 153.53 (5-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 604 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 562 (42,  $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ).

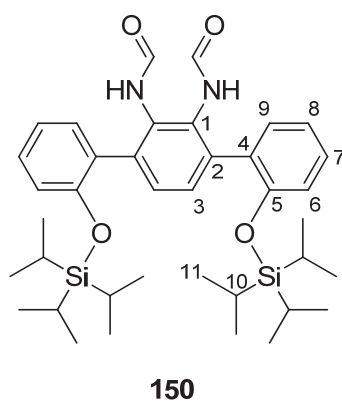
**EI- HRMS**  $[\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2]^+$

ber.: 604.388

gef.: 604.383

#### 5.4.1.3 *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **150**

Gemäß *AAV* 2 werden 822 mg (1.36 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis(triisopropoxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **149** mit 0.4 mL (5.09 mmol, 3.75 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid in 1.5 mL absolutierten Ether umgesetzt. Da die Titelverbindung während der Reaktion nicht ausfällt, wird die Reaktionslösung neutralisiert und durch Extraktion 594 mg (0.9 mmol, 66 %) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **150** als farbloser Festkörper nach dem Trocknen isoliert. (JHS-139)



$R_F$  = 0.06 (PE/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1/1 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 67.5–72°C.



**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.60-1.05 (m, 11-H<sub>36</sub>), 1.05-1.34 (m, 10-H<sub>6</sub>), 6.82-7.38 (m), 7.61-7.79 (m), 7.933 (br d), 8.046 (br d), 8.58-8.65 (m), 9.065 (br d), 9.11-9.19 (m), 9.64-9.725 (br s) ( $\Sigma$  3-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>, (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, 380K)  $\delta$  (ppm) = 0.976 (d, 11-H<sub>36</sub>), 1.16-1.27 (m, 10-H<sub>6</sub>), 6.95-6.99 (m), 7.00-7.05 (m), 7.133 (dd), 7.234 (br s), 7.27-7.32 (m) ( $\Sigma$  3-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>), 7.900 (br s), 8.0-9.0 (br s) ( $\Sigma$  (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 12.07 (10-C), 17.64 (11-C), 115.32, 118.02, 118.69, 119.15, 120.61, 120.97, 125.61, 128.61, 129.55, 130.48, 131.05, 135.61, 152.15, 154.12, 159.97, 162.64.

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 617 (29, [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 590 (35, [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CO+H]<sup>+</sup>), 571 (100, [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CO-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 415 (66, [M<sub>571</sub>-Si(*i*Pr)<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>).

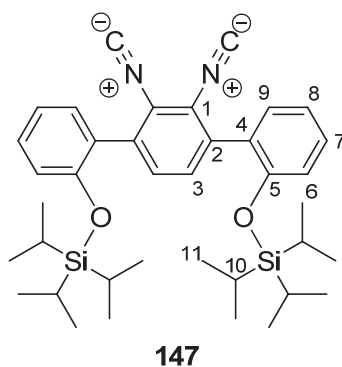
**EI-HRMS** (angegeben für das Fragmentation [C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup> aufgrund der Fragmentierung von C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> aus C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>)

ber.: 617.323

gef.: 617.318

#### 5.4.1.4 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **147**

Gemäß *AAV 3* werden 500 mg (0.76 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin **150** mit 1.0 mL (7.12 mmol, 9.41 Äq.) Triethylamin und 210  $\mu$ L (2.25 mmol, 2.98 Äq.) POCl<sub>3</sub> in 8 mL THF umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (PE/E 100/0 nach 50/1) und Kristallisation aus *n*-Hexan werden 249 mg (0.4 mmol, 52 %) 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **147** als gelbe Kristalle gewonnen. (JHS-141)



**R<sub>F</sub>** = 0.65 (PE/E 3/1).

**Smp.:** 99-102°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.984 (d, 11-H<sub>36</sub>), 1.184 (septett, 10-H<sub>6</sub>), 6.989 (dd, 6-H<sub>2</sub>), 7.061 (dt, 8-H<sub>2</sub>), 7.219 (dd, 9-H<sub>2</sub>), 7.334 (ddd, 7-H<sub>2</sub>), 7.450 (s, 3-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,8</sub> = 0.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,9</sub> = 1.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 13.00 (10-C), 17.95 (11-C), 119.17 (6-C), 121.17 (8-C), 123.94 (1-C), 127.24 (4-C), 130.57 (7-C), 130.71 (9-C), 131.23 (3-C), 137.31 (2-C), 153.34 (5-C), 173.22 (NC).

**IR** (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  = 2943 (CH), 2866 (CH), 2122 (NC), 1472, 1273 (CO), 917, 757 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS:** m/z (I %) = 624 (1, [M]<sup>+</sup>), 582 (100, [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>+H]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** [C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

ber.: 624.3567

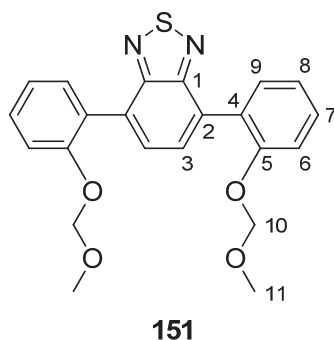
gef.: 624.3516

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.3.

## 5.4.2 Synthese von 3,6-Bis(methoxymethoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **146**

### 5.4.2.1 4,7-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **151**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> werden in einem ausgeheizten Kolben unter Argon 310 mg (0.97 mmol, 1 Äq.) 4,7-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **127** in 5 mL abs. Aceton gelöst. Zu der gelb gefärbten Lösung werden dann 560 mg (4.05 mmol, 4.2 Äq.) Kaliumcarbonat gegeben. Bei RT wird die Suspension 30 min heftig gerührt, wobei der Farbton nach orange-rot umschlägt. Anschließend werden 220 µL (2.90 mmol, 3 Äq.) Methoxymethylchlorid zugespritzt, wobei der Farbton sofort nach gelb umschlägt. Da nach zwei Stunden Reaktionszeit unter DC-Kontrolle noch nicht alles Edukt abreagiert hat, werden nochmals 50 µL (0.66 mmol) Methoxymethylchlorid zugespritzt. Die Suspension wird anschließend über Nacht gerührt. Nach Kontrolle des Reaktionsendes mittels DC wird die Reaktionsmischung in Ether und ges. NaCl-Lösung aufgenommen. Danach wird die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Dabei werden 361 mg eines gelben Feststoffes als Rohprodukt erhalten. Dieser wird chromatographisch gereinigt (PE/E 3/1 nach 1/1). Es werden 247 mg (0.6 mmol, 60 %) 4,7-Bis(methoxymethoxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **151** als farbloser Feststoff erhalten. (JHS-038)



$R_F = 0.45$  (PE/E 1/1).

**Smp.:** 107-108.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  = 3.374 (s, 11-H<sub>6</sub>), 5.123 (s, 10-H<sub>4</sub>), 7.188 (ddd, 8-H<sub>2</sub>), 7.348 (dd, 6-H<sub>2</sub>), 7.437 (ddd, 7-H<sub>2</sub>), 7.560 (ddd, 9-H<sub>2</sub>), 7.707 (s, 3-H<sub>2</sub>) ppm.

$^3J_{6,7} = 8.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{7,8} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{8,9} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{6,8} = 1.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{7,9} = 1.8 \text{ Hz}$ .

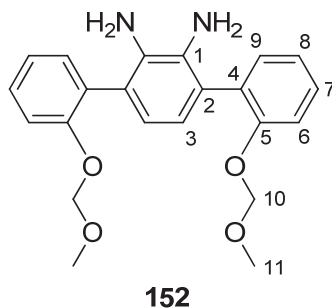
**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta = 56.21$  (11-C), 95.30 (10-C), 115.67 (CH), 122.13 (CH), 127.81 ( $\text{C}_q$ ), 129.76 (CH), 129.94 (CH), 131.23 ( $\text{C}_q$ ), 131.76 (CH), 154.40 (1-C), 155.17 (5-C) ppm.

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 408 (29,  $[\text{M}]^+$ ), 332 (100,  $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_3-\text{CH}_3]^+$ ), 45 (72,  $[\text{CH}_2\text{OCH}_3]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ) (%)	ber.:	C 64.69	H 4.94	N 6.86
	gef.:	C 64.55	H 5.06	N 6.60

#### 5.4.2.2 3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **152**

Der *AAV I* zunächst folgend, werden 2.2 g (5.39 mmol, 1 Äq.) 4,7-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol **151** mit 2.03 g (53.8 mmol, 10 Äq.) Natriumborhydrid und 128 mg (0.54 mmol, 0.1 Äq.)  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 50 mL Ethanol/THF (3/1, v/v) umgesetzt. Nach der Filtration fällt beim Aufnehmen des vom Lösungsmittel befreiten Rohproduktes in 50 mL Essigester und 50 mL Wasser ein Teil des Produktes aus. Dieser wird abgetrennt, in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Die beiden organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, anschließend vereinigt und vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit. Es werden 2.1 g (5.6 mmol, quant.) 3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **152** als farbloser Festkörper isoliert. Dieser ist rein genug, um direkt weiter umgesetzt zu werden. (JHS-253)



$R_f = 0.51$  (PE/DCM 1/1 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 129.5-130.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  = 3.304, 3.305 (br s,  $\Sigma$  11-H<sub>6</sub>), 3.950 (br s, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.151 (br d, 10-H<sub>4</sub>), 6.404 (br s, 3-H<sub>2</sub>), 7.093 (br dd, 8-H<sub>2</sub>), 7.199 (br dd, 7-H<sub>2</sub>), 7.228 (br d, 6-H<sub>2</sub>), 7.31-7.35 (m, 9-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>2</sup>*J*<sub>10a,10b</sub> = 17.5 Hz.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, 380 K)  $\delta$  = 3.317 (s, 11-H<sub>6</sub>), 3.814 (br s, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 5.088 (s, 10-H<sub>4</sub>), 6.486 (s, 3-H<sub>2</sub>), 7.112 (ddd, 8-H<sub>2</sub>), 7.224 (dd, 6-H<sub>2</sub>), 7.232 (dd, 9-H<sub>2</sub>), 7.338 (ddd, 7-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>7,8</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>8,9</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>6,8</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>7,9</sub> = 1.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, 380 K)  $\delta$  = 55.03 (11-C), 94.59 (10-C), 115.89 (CH), 119.02 (CH), 121.68 (CH), 123.32 (C<sub>q</sub>), 127.88 (CH), 129.89 (C<sub>q</sub>), 130.93 (CH), 132.01 (C<sub>q</sub>), 153.98 (5-C) ppm.

**EI-MS:** *m/z* (I %) = 380 (100, [M]<sup>+</sup>), 347 (28, [M-CH<sub>3</sub>OH-H]<sup>+</sup>), 315 (53, [347-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>), 303 (52, [M-CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 286 (19, [303-NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** [C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

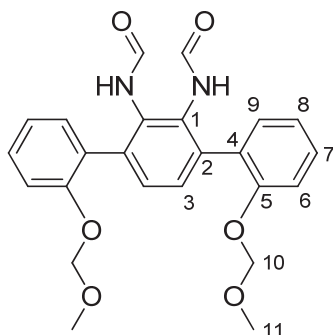
ber.: 380.1736

gef.: 380.17295

#### 5.4.2.3 *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylen-diamin **153**

Nach *AAV* 2 werden 2.0 g (5.26 mmol, 1 Äq.) 3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenyldiamin **152** mit 1.2 mL (15.26 mmol, 2.9 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid und 2.5 mL (31.04 mmol, 5.9 Äq.) abs. Pyridin in 50 mL abs. Dichlormethan umgesetzt. Da die Titelverbindung während der Reaktion nicht ausfällt, wird die Reaktionslösung neutralisiert und durch Eintropfen des Rohproduktes (gelöst in 8 mL Dichlormethan) in 200 mL PE/E (9/1 v/v) 2.17 g (4.97 mmol, 94 %) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(methoxymethylen-

oxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin **153** als farbloser Festkörper nach dem Trocknen isoliert. (JHS-254)



$R_F = 0.33$  (EE + 1 % DMEA).

**Smp.:** 129-135°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.22-3.33 (m, 11- $\text{H}_6$ ), 5.07-5.17 (m, 10- $\text{H}_4$ ), 7.02-7.41 (m,  $\Sigma$  3- $\text{H}_2$ , 6- $\text{H}_2$ , 7- $\text{H}_2$ , 8- $\text{H}_2$ , 9- $\text{H}_2$ ), 7.685 (d), 7.738 (s), 7.930 (d), 8.010 (d), 8.085 (s), 8.574 (d), 8.909 (s), 9.146 (d), 9.399 (s) ( $\Sigma$  ( $\text{CHO}$ ) $_2$ , ( $\text{NH}$ ) $_2$ ).

$^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[E]} = 11.4$  Hz,  $^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[Z]} = 1.3$  Hz.

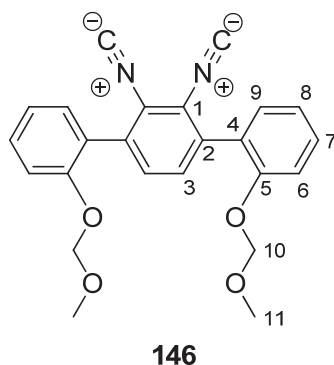
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 55.58, 55.61 ( $\Sigma$  11-C), 94.70, 94.83 ( $\Sigma$  10-C), 115.23, 115.32, 115.40 ( $\Sigma$  CH), 121.58, 121.63, 121.87 ( $\Sigma$  CH), 128.14, 128.23, 128.34 ( $\Sigma$   $\text{C}_q$ ), 128.81, 128.93, 129.16, 129.21, 129.27 ( $\Sigma$  CH), 130.92 (CH), 131.35, 131.39 (CH), 131.78 ( $\text{C}_q$ ), 132.03 ( $\text{C}_q$ ), 135.19, 135.69, 135.68, 135.75, 135.91 ( $\Sigma$   $\text{C}_q$ ), 153.84, 153.99, 154.02, 154.46 ( $\Sigma$  5-C), 159.77, 160.33, 163.28, 163.81 ( $\Sigma$  CHO).

**EI-MS:**  $m/z$  (I%) = 436 (2,  $[\text{M}]^+$ ), 418 (12,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 390 (8,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}]^+$ ), 375 (49,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3]^+$ ), 315 (100,  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{O}]^+$ ), 45 (43,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ ) (%)	ber.:	C 66.04	H 5.54	N 6.42
	gef.:	C 66.08	H 5.701	N 6.266

#### 5.4.2.4 3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **146**

Gemäß *AAV 3* werden 2.0 g (4.58 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiamin **153** mit 6.5 mL (46.25 mmol, 10 Äq.) Triethylamin und 1.3 mL (13.95 mmol, 3 Äq.) POCl<sub>3</sub> in 45 mL abs. THF umgesetzt. Nach Filtration über eine Fritte mit Kieselgel (PE/EE/Toluol) werden 830 mg (2.07 mmol, 45 %) 3,6-Bis(methoxymethylenoxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **146** als hellbrauner Festkörper gewonnen. (JHS-255)



$R_F = 0.61$  (PE/EE 1/1).

**Smp.:** 120.1-121.1°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.473 (s, 11-H<sub>6</sub>), 5.225 (s, 10-H<sub>4</sub>), 7.143 (ddd, 8-H<sub>2</sub>), 7.286 (dd, 9-H<sub>2</sub>), 7.344 (dd, 6-H<sub>2</sub>), 7.443 (ddd, 7-H<sub>2</sub>), 7.466 (s, 3-H<sub>2</sub>).

$^3J_{6,7} = 8.4$  Hz,  $^3J_{7,8} = 7.4$  Hz,  $^3J_{8,9} = 7.5$  Hz,  $^4J_{6,8} = 1.1$  Hz,  $^4J_{7,9} = 1.7$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 56.52 (11-C), 95.43 (10-C), 115.22 (6-C), 122.15 (8-C), 123.86 (br, 1-C), 125.69 (4-C), 130.78 (9-C), 131.01 (7-C), 131.31 (3-C), 136.74 (2-C), 154.86 (5-C), 172.81 (NC).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (CH), 2121 (NC), 1602, 1580, 1510, 1477, 1399, 1277, 1229, 1200, 1155, 1127, 1068, 996, 921, 758 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 400 (5, [M]<sup>+</sup>), 45 (100, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** [C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

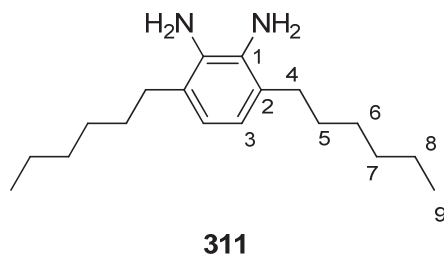
ber.: 400.1423

gef.: 400.14523

### 5.4.3 Synthese von 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **295**

#### 5.4.3.1 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **311**

Gemäß *AAV 1* werden 3.50 g (11.49 mmol, 1 Äq.) 4,7-Di-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **183** (leicht verunreinigt angefallen als Nebenprodukt aus der Synthese von 4-Brom-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **178**, vgl. Kapitel 5.3.1.1) mit 4.32 g (114.2 mmol, 9.9 Äq.) Natriumborhydrid und 320 mg CoCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O (1.34 mmol, 0.12 Äq.) in 100 mL Ethanol/THF (1/1, v/v) umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 3.22 g (11.65 mmol, quant.) 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin als gelbes Öl isoliert. Dieses Rohprodukt ist weitgehend rein genug, um direkt in der nächsten Stufe eingesetzt zu werden. Eine kleine Probe wird für die Analytik durch Chromatographie an Kieselgel (PE pur + 2 % DMEA nach PE/E 1/1 + 2 % DMEA) aufgereinigt. (JHS-182)



**R<sub>F</sub>** = 0.06 (PE/E 9/1 + 1 % DMEA).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.865 (t, 9-H<sub>6</sub>), 1.190-1.400 (m, 6-H<sub>4</sub>, 7-H<sub>4</sub>, 8-H<sub>4</sub>), 1.400-1.540 (m, 5-H<sub>4</sub>), 2.340-2.420 (m, 4-H<sub>4</sub>), 4.060 (br s, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 6.252 (s, 3-H<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 13.92 (9-C), 22.11 (8-C), 28.64 (CH<sub>2</sub>), 28.71 (CH<sub>2</sub>), 31.00 (CH<sub>2</sub>), 31.26 (CH<sub>2</sub>), 117.72 (3-C), 123.66 (2-C), 131.97 (1-C).



**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 276 (100,  $[M]^+$ ), 205 (68,  $[M-C_5H_{11}]^+$ ), 135 (24,  $[M_{205}-C_2H_4-C_3H_6]^+$ ).

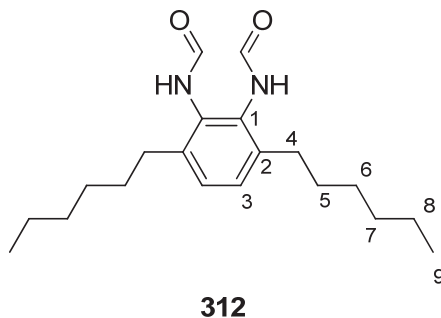
**EI-HRMS**  $[C_{18}H_{32}N_2]^+$

ber.: 276.2566

gef.: 276.25404

#### 5.4.3.2 *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **312**

Nach *AAV* 2 werden 3.1 g (11.21 mmol, 1 Äq.) 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **311** mit 2.64 mL (33.64 mmol, 3 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid in 11 mL abs. Diethylether umgesetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abzentrifugiert und noch 3x durch Suspendierung/Zentrifugation in je 100 mL Ether gewaschen. Die vereinigten Reaktions- und Waschlösungen werden neutralisiert und die nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer in PE unlösliche kristalline Fraktion der direkt ausgefallenen Fraktion zugeschlagen. Nach Kristallisation aus 20 mL Toluol werden 1.08 g (3.25 mmol, 28 %) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **312** als farbloser Festkörper isoliert. (JHS-183)



**Smp.:** 165-166°C.

**$^1H$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.853 (t, 9- $H_6$ ), 1.18-1.34 (m,  $\Sigma$  6- $H_4$ , 7- $H_4$ , 8- $H_4$ ), 1.39-1.54 (m, 5- $H_4$ ), 2.40-2.59 (m, 4- $H_4$ ), 7.07-7.19 (m, 3- $H_2$ ), 7.829 (d), 7.897 (d), 8.174 (d), 8.210 (d), 9.022 (d), 9.062 (br s), 9.18-9.22 (m), 9.245 (br s), 9.286 (br s), 9.546 (br s) ( $\Sigma$  (CHO) $_2$ , (NH) $_2$ ).

$^3J_{NH;CHO[E]} = 11.4$  Hz,  $^3J_{NH;CHO[Z]} = 1.7$  Hz.

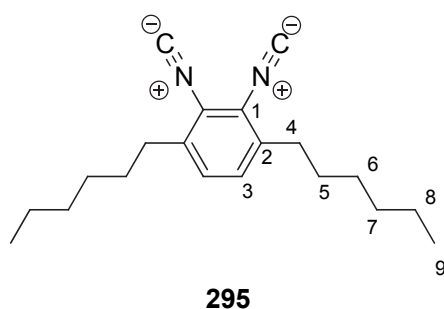
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.87 (9-C), 21.96 (8-C), 28.52, 28.56, 28.59, 29.49, 29.55, 29.61, 30.78, 30.98, 31.02, 31.12, 31.18 ( $\Sigma$  4-C, 5-C, 6-C, 7-C), 127.39, 127.64, 127.96 ( $\Sigma$  3-C), 131.31, 131.67, 132.35 ( $\Sigma$  2-C), 137.20, 137.57, 137.96 ( $\Sigma$  1-C), 159.90, 160.08, 164.09 ( $\Sigma$  CHO).

**EI-MS:**  $m/z$  (I%) = 322 (25,  $[\text{M}]^+$ ), 287 (23,  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}]^+$ ), 244 (100,  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$ ), 216 (100,  $[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 145 (60,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_5\text{H}_{11}+\text{H}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ ) (%)	ber.:	C 72.25	H 9.70	N 8.43
	gef.:	C 71.99	H 9.69	N 8.43

#### 5.4.3.3 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **295**

Gemäß *AAV* 3 werden 900 mg (2.71 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3,6-bis-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **312** mit 800  $\mu\text{L}$  (8.58 mmol, 3.17 Äq.)  $\text{POCl}_3$  und 3.8 mL (27.04 mmol, 10 Äq.) trockenen. Triethylamin in 27 mL abs. THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 25/1) werden 396 mg (1.34 mmol, 49 %) 3,6-Di-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **295** als hellbrauner Festkörper isoliert. (JHS-194)



$R_F = 0.61$  (PE/E 5/1).

**Smp.:** 37-37.5°C.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.899 (t, 9- $\text{H}_6$ ), 1.22-1.45 (m,  $\Sigma$  6- $\text{H}_4$ , 7- $\text{H}_4$ , 8- $\text{H}_4$ ), 1.55-1.69 (m, 5- $\text{H}_4$ ), 2.70-2.78 (m, 4- $\text{H}_4$ ), 7.221 (s, 3- $\text{H}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.15 (9-C), 22.66 (8-C), 29.04 (CH), 29.61 (CH), 31.63 (CH), 32.46 (4-C), 123.48 (br, 1-C), 130.01 (3-C), 138.61 (2-C), 172.97 (NC).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2924 (CH), 2853 (CH), 2115 (NC), 1488, 1464, 1425, 916, 840, 724, 637  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 295 (11,  $[\text{M}-\text{H}]^+$ ), 281 (7,  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ ), 267 (13,  $[\text{M}_{281}-\text{CH}_2]^+$ ), 253 (24,  $[\text{M}_{267}-\text{CH}_2]^+$ ), 239 (25,  $[\text{M}_{253}-\text{CH}_2]^+$ ), 85 (62,  $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ ), 83 (100,  $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ ).

**EI-HRMS**  $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2]^+$

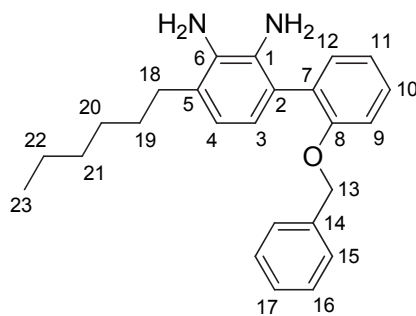
ber.: 296.2253

gef.: 296.22454

#### 5.4.4 Synthese von 3-(2-Benzzyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **212**

##### 5.4.4.1 3-(2-Benzzyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **210**

Gemäß *AAV I* werden 848 mg (2.11 mmol, 1 Äq.) 4-(2-Benzzyloxyphen-1-yl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol mit 800 mg (21.15 mmol, 10 Äq.)  $\text{NaBH}_4$  und 50 mg (0.21 mmol, 0.1 Äq.)  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$  in 24 mL Ethanol/THF (5/1, v/v) umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 748 mg (2.0 mmol, 94 %) 3-(2-Benzzyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **210** als Rohprodukt in Form eines gelben Öls isoliert. Dieses ist rein genug, um in der nächsten Stufe eingesetzt zu werden, kann aber durch Chromatographie an Kieselgel (PE/E/DMEA 3/1/0.01 nach 1/1/0.01) weiter aufgereinigt werden. (JHS-095)



**210**

$R_F = 0.16$  (PE/E 1/1 + 1 % DMEA).

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.840-0.925 (m, 23- $\text{H}_3$ ), 1.220-1.620 (m, 19- $\text{H}_2$ , 20- $\text{H}_2$ , 21- $\text{H}_2$ , 22- $\text{H}_2$ ), 2.42-2.52 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 3.878 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 4.232 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 5.084 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 6.314 (d, 3-H), 6.412 (d, 4-H), 7.009 (dt, 11-H), 7.123 (dd, 9-H), 7.138 (dd, 12-H), 7.20-7.36 (m, 10- $\text{H}_2$ , 15- $\text{H}_2$ , 16- $\text{H}_2$ , 17-H).

$^3J_{3,4} = 7.7$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.2$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.4$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.5$  Hz,  $^4J_{9,11} = 0.8$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.9$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.96 (23-C), 22.14 (22-C), 28.53 (19-C), 28.76 (20-C), 31.02 (18-C), 31.30 (21-C), 69.37 (13-C), 113.38 (9-C), 118.08 (4-C), 118.97 (3-C), 120.99 (11-C), 122.31 (2-C), 124.89 (5-C), 127.14 (15-C), 127.41 (17-C), 128.17 (10-C), 128.26 (16-C), 129.60 (7-C), 131.48 (12-C), 131.84 (1-C), 132.43 (6-C), 137.34 (14-C), 155.51 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 374 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 303 (4,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ), 283 (4,  $[\text{M}-\text{Bn}]^+$ ), 196 (44,  $[\text{M}-\text{Bn}-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{NH}_2]^+$ ), 91 (17,  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ).

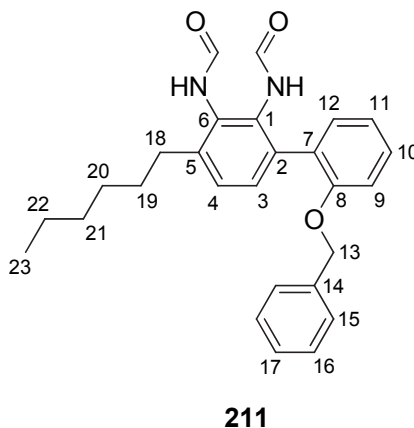
**EI-HRMS**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}]^+$

ber.: 374.2327

gef.: 374.2358

#### 5.4.4.2 *N,N'*-Bisformyl-3-(2-benzyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **211**

Gemäß *AAV* 2 werden 3.8 g (10.15 mmol, 1 Äq.) 3-(2-Benzyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **210** mit 2.8 mL (35.61 mmol, 3.51 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid in 10 mL abs. Ether umgesetzt. Nach Filtration und Trocknen werden 2.93 g (6.81 mmol, 67 %) *N,N'*-Bisformyl-3-(2-benzyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **211** als farbloser Festkörper isoliert. (JHS-162)



$R_F = 0.08$  (PE/EE 1/1 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 120.5-122.7°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.82-0.92 (m, 23- $\text{H}_3$ ), 1.20-1.40 (m, 20- $\text{H}_2$ , 21- $\text{H}_2$ , 22- $\text{H}_2$ ), 1.46-1.64 (m, 19- $\text{H}_2$ ), 2.53-2.70 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 5.089 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 6.95-7.06 (m), 7.08-7.38 (m) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 15-H, 16-H, 17-H), 7.644 (d), 7.700 (br s), 7.851 (d), 7.922 (br s), 7.952 (d), 8.243 (dd), 8.640 (d), 8.978 (d), 9.040 (d), 9.066 (d), 9.111 (d), 9.217 (br s), 9.304 (d), 9.390 (br s), 9.662 (br s) ( $\Sigma$  ( $\text{CHO}$ ) $_2$ , ( $\text{NH}$ ) $_2$ ).

$^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[E]} = 11.3$  Hz,  $^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[Z]} = 1.6$  Hz.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz, 380 K)  $\delta$  (ppm) = 0.87-0.92 (m, 23- $\text{H}_3$ ), 1.30-1.41 (m, 20- $\text{H}_2$ , 21- $\text{H}_2$ , 22- $\text{H}_2$ ), 1.58-1.66 (m, 19- $\text{H}_2$ ), 2.62-2.69 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 5.069 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 7.000-7.050 (br t), 7.13-7.20 (m), 7.21-7.36 (m) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, 15-H, 16-H, 17-H), 7.864 (br s), 8.254 (br s), 7.5-9.5 (br s) ( $\Sigma$  ( $\text{CHO}$ ) $_2$ , ( $\text{NH}$ ) $_2$ ).

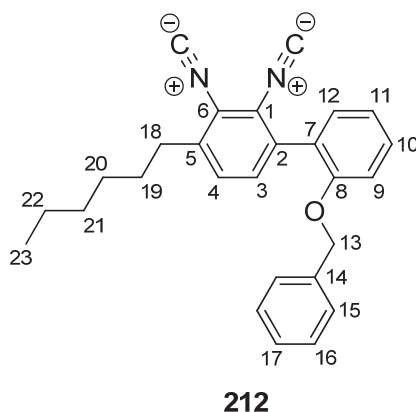
**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 13.94, 22.04, 28.64, 28.70, 29.45, 29.60, 30.93, 31.10, 31.30, 31.38, 69.49, 113.12, 120.58, 120.83, 126.85, 126.91, 127.11, 127.29, 127.45, 127.71, 127.94, 128.17, 128.22, 128.29, 128.87, 129.07, 129.17, 129.59, 130.61, 130.84, 131.26, 131.41, 132.24, 133.80, 134.08, 134.76, 137.05, 137.20, 139.15, 139.30, 139.46, 155.11, 159.95, 160.10, 160.35, 163.63, 163.96.

**EI-MS:** m/z (I %) = 430 (3, [M]<sup>+</sup>), 412 (15, [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 384 (80, [M-H<sub>2</sub>O-CHO]<sup>+</sup>), 314 (69, [M<sub>384</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 293 (24, [M<sub>384</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 223 (64, [M<sub>384</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 91 (100, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	ber.:	C 75.32	H 7.02	N 6.51
	gef.:	C 75.22	H 6.99	N 6.47

#### 5.4.4.3 3-(2-Benzoyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **212**

Gemäß *AAV* 3 werden 2.5 g (5.81 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3-(2-benzyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **211** mit 1.6 mL (17.17 mmol, 2.96 Äq.) POCl<sub>3</sub> in 8.1 mL (57.63 mmol, 9.93 Äq.) abs. Triethylamin und 50 mL abs. THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel werden 2.04 g (5.17 mmol, 89 %) 3-(2-Benzoyloxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **212** als gelbes bis hellbraunes Pulver isoliert. (JHS-163)



**R<sub>F</sub>** = 0.34 (PE/E 5/1).

---

**Smp.:** 90.8-91.3°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.920 (t, 23-H<sub>3</sub>), 1.30-1.38 (m, 21, 22-H<sub>2</sub>), 1.38-1.46 (m, 20-H<sub>2</sub>), 1.69-1.74 (m, 19-H<sub>2</sub>), 2.79-2.85 (m, 18-H<sub>2</sub>), 5.130 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.06-7.10 (m, 9-H, 11-H), 7.242 (dd, 12-H), 7.26-7.30 (m), 7.30-7.35 (m) (Σ 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H), 7.327 (d, 4-H), 7.367 (d, 3-H), 7.408 (ddd, 10-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 14.17 (23-C), 22.67 (22-C), 29.07 (20-C), 29.56 (19-C), 31.65 (21-C), 32.64 (18-C), 70.66 (13-C), 113.14 (9-C), 121.29 (11-C), 132.56 (6-C), 123.70 (1-C), 125.53 (7-C), 127.16 (15-C), 127.95 (17-C), 128.60 (16-C), 129.75 (4-C), 130.75 (CH), 130.81 (CH), 131.51 (3-C), 135.48 (2-C), 136.80 (14-C), 139.84 (5-C), 155.88 (8-C), 172.62 (NC), 173.08 (NC).

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2957 (CH), 2925 (CH), 2857 (CH), 2122 (NC), 1599, 1481, 1468, 1412, 1281 (CO), 1230 (CO), 1007 (CO), 759, 749, 728 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS:** m/z (I%) = 393 (23, [M-H]<sup>+</sup>), 309 (100, [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>]<sup>+</sup>), 91 (27, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 43 (38, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** (angegeben für das Fragmention [C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> aufgrund der Abspaltung von C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> aus C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O)

ber.: 309.1028

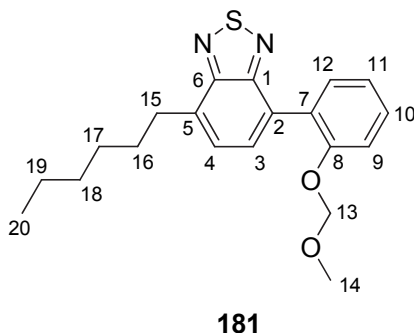
gef.: 309.0984

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.2.

#### 5.4.5 Synthese von 3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **209**

##### 5.4.5.1 4-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **181**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> werden in einem ausgeheizten 2-Hals-Kolben mit Rückflusskühler 3.70 g (11.84 mmol, 1 Äq.) 4-(2-Hydroxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **179** in 60 mL abs. Aceton vorgelegt. Zu der gelben Lösung werden 4.95 g (35.82 mmol, 3.02 Äq.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinzugefügt und die Suspension wird 30 min bei RT gerührt, wobei der Farbton ins orange-rötliche umschlägt. Unter Eiskühlung wird mittels einer Spritze 2.0 mL (26.33 mmol, 2.22 Äq.) MOMCl tropfenweise zur Suspension gegeben. Die Suspension wird über Nacht gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur auftaut. Nach Kontrolle des vollständigen Umsatzes mittels DC wird über einen Faltenfilter von ausgefallenen Salzen abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (PE/E 100/1 nach 5/1) gereinigt, wobei 3.98 g (11.16 mmol, 94 %) 4-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **181** als leuchtend gelbes Öl isoliert werden. (JHS-232)



$R_F = 0.37$  (PE/E 5/1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.914 (t, 20-H<sub>3</sub>), 1.25-1.56 (m, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 1.81-1.83 (m, 16-H<sub>2</sub>), 3.13-3.22 (m, 15-H<sub>2</sub>), 3.337 (s, 14-H<sub>3</sub>), 5.076 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.154 (dt, 11-H), 7.315 (dd, 9-H), 7.37-7.44 (m, 4-H, 10-H), 7.480 (dd, 12-H), 7.551 (d, 3-H).  
<sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>19,20</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.7 Hz.



**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 14.22 (20-C), 22.76 (19-C), 29.46 (17-C), 29.79 (16-C), 31.84 (18-C), 32.45 (15-C), 56.12 (14-C), 95.20 (13-C), 115.62 (9-C), 122.07 (11-C), 127.22 (4-C), 128.05 (7-C), 129.70 (Σ 2-C, 10-C), 129.85 (3-C), 131.66 (12-C), 135.39 (5-C), 154.46 (1-C), 155.11 (8-C), 155.19 (6-C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (Aceton-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.889 (t, 20-H<sub>3</sub>), 1.25-1.52 (m, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 1.80-1.92 (m, 16-H<sub>2</sub>), 3.12-3.19 (m, 15-H<sub>2</sub>), 3.272 (s, 14-H<sub>3</sub>), 5.073 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.121 (ddd, 11-H), 7.305 (ddd, 9-H), 7.400 (ddd, 10-H), 7.466 (ddd, 12-H), 7.535 (dt, 4-H), 7.597 (d, 3-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,15</sub> = 0.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>9,12</sub> = 0.3 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (Aceton-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 14.34 (20-C), 23.26 (19-C), 29.98 (CH<sub>2</sub>), 30.466 (CH<sub>2</sub>), 32.39 (CH<sub>2</sub>), 32.82 (CH<sub>2</sub>), 56.09 (14-C), 95.67 (13-C), 116.01 (CH), 122.37 (CH), 128.27 (CH), 128.80 (C<sub>q</sub>), 130.21 (CH), 130.71 (CH), 130.78 (C<sub>q</sub>), 132.38 (CH), 135.82 (C<sub>q</sub>), 155.19 (C<sub>q</sub>), 155.86 (C<sub>q</sub>), 156.12 (C<sub>q</sub>).

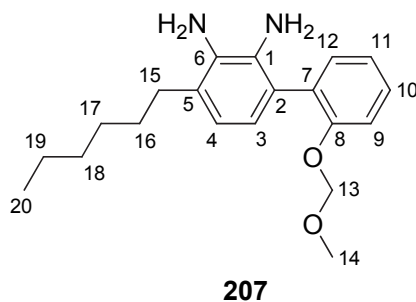
**EI-MS:** m/z (I %) = 356 (72, [M]<sup>+</sup>), 324 (75, [M-CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>), 253 (52, [M-CH<sub>3</sub>OH-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 239 (38, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-H]<sup>+</sup>), 45 (100, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S) (%)	ber.:	C 67.38	H 6.79	N 7.86
	gef.:	C 67.21	H 6.773	N 7.803

#### 5.4.5.2 3-(2-Methoxymethoxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **207**

Gemäß *AAV I* werden 2.12 g (5.95 mmol, 1 Äq.) 4-(2-Methoxymethoxyphenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **181** mit 2.25 g (59.47 mmol, 10 Äq.) Natriumborhydrid und 141 mg (0.59 mmol, 0.1 Äq.) CoCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O in 60 mL Ethanol/THF (3/1, v/v) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Rohprodukt durch Filtration über eine kurze Kieselgelfritte (Eluent 150mL PE/EE 1/5 + 1 % DMEA) weiter aufgereinigt und 1.83 g (5.57 mmol, 93 %) 3-(2-Methoxymethoxyphen-1-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **207** als dunkelgelbes Öl isoliert. Dieses ist rein genug, um in der nächsten Stufe eingesetzt zu werden, kann aber durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 5/1 + 1 % DMEA nach PE/EE 3/1 + 1 % DMEA) weiter aufgereinigt werden. (JHS-215)



$R_F = 0.22$  (PE/EE 2/1 + 1 % DMEA).

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.884 (t, 20- $\text{H}_3$ ), 1.27-1.41 (m, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ , 19- $\text{H}_2$ ), 1.49-1.58 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 2.42-2.48 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 3.268 (s, 14- $\text{H}_3$ ), 3.814 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 4.221 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 5.085 (br d, 13- $\text{H}_2$ ), 6.268 (d, 3- $\text{H}$ ), 6.397 (d, 4- $\text{H}$ ), 7.055 (dt, 9- $\text{H}$ ), 7.119 (dd, 12- $\text{H}$ ), 7.184 (dd, 11- $\text{H}$ ), 7.300 (ddd, 10- $\text{H}$ ).

$^3J_{3,4} = 7.7$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.3$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.4$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.4$  Hz,  $^3J_{19,20} = 7.0$  Hz,  $^4J_{9,11} = 0.7$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.97 (20-C), 22.15 (19-C), 28.53 (17-C), 28.83 (16-C), 31.04 (15-C), 31.29 (18-C), 55.51 (14-C), 94.18 (13-C), 115.42 (11-C), 118.10 (4-C), 118.84 (3-C), 121.94 (9-C), 122.29 (2-C), 124.99 (5-C), 128.27 (10-C), 130.16 (7-C), 131.58 (12-C), 131.79 (1-C), 132.41 (6-C), 154.19 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 328 (53,  $[\text{M}]^+$ ), 295 (100,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}]^+$ ).

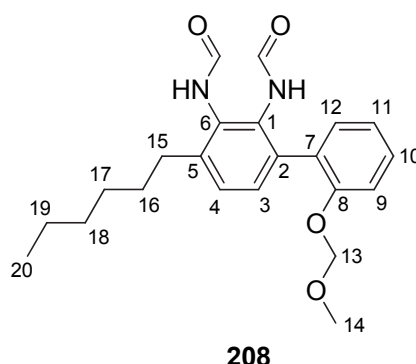
**EI-HRMS**  $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2]^+$

ber.: 328.2151

gef.: 328.21347

#### 5.4.5.3 *N,N'*-Bisformyl-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylen-diamin **208**

Nach *AAV* 2 werden 3.0 g (9.13 mmol, 1 Äq.) 3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenyldiamin **207** mit 2.2 mL (27.98 mmol, 3.06 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **136** in 4.5 mL (55.87 mmol, 6.12 Äq.) abs. Pyridin und 50 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Nach Neutralisation und Einengen am Rotationsverdampfer wird die organische Phase mit ca. 20 mL Petrolether überschichtet. Der dabei auskristallisierende Feststoff wird abgesaugt, mit eiskalten Petrolether nachgewaschen, getrocknet und aus 10 mL Ethanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen unter verminderten Druck werden 2.31 g der Titelverbindung als farbloser Feststoff isoliert. Die Mutterlauge wird vollständig eingeeengt und mit ca. 5 mL Petrolether digeriert. Der dabei isolierte Feststoff wird dem Rückstand aus der Mutterlauge der ersten Kristallisation zugeschlagen und die vereinigten Fraktionen aus 2 mL Ethanol umkristallisiert. Dadurch werden nochmals 387 mg eines farblosen Feststoffes isoliert, wodurch die Ausbeute auf 2.69 g (7.01 mmol, 76 %) an *N,N'*-Bisformyl-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenyldiamin **208** gesteigert wird. (JHS-235)



$R_F = 0.17$  (PE/EE 1/7 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 133-134°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.875 (t, 20-H<sub>3</sub>), 1.25-1.37 (m, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 1.50-1.60 (m, 16-H<sub>2</sub>), 2.54-2.67 (m, 15-H<sub>2</sub>), 3.226 (br s), 3.237 (s), 3.239 (s) ( $\Sigma$  14-H<sub>3</sub>), 5.049 (br s), 5.087 (s) ( $\Sigma$  13-H<sub>2</sub>), 7.01-7.36 (m, 3-H, 4-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.632 (d), 7.689 (d), 7.910 (d), 7.930 (d), 7.986 (d), 8.204 (d), 8.262 (d), 8.646 (d), 8.966 (s), 9.018 (d), 9.091 (s), 9.104 (br s), 9.263 (br s), 9.286 (s), 9.650 (s) ( $\Sigma$  (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

---

$$^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[E]} = 11.4 \text{ Hz}, ^3J_{\text{NH}_2\text{CHO}[Z]} = 1.4 \text{ Hz}.$$

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, 380 K) δ (ppm) = 0.901 (t, 20-H<sub>3</sub>), 1.30-1.41 (m, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 1.57-1.65 (m, 16-H<sub>2</sub>), 2.60-2.69 (m, 15-H<sub>2</sub>), 3.259 (s, 14-H<sub>3</sub>), 5.047 (s, 13-H<sub>2</sub>), 7.066 (br t), 7.15-7.20 (m), 7.262 (br d), 7.327 (br t) (Σ 3-H, 4-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.860 (br s), 8.247 (br s), 8.725 (br s), 9.250 (br s) (Σ (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 13.93 (20-C), 22.03 (19-C), 28.68 (CH<sub>2</sub>), 28.71 (CH<sub>2</sub>), 28.77 (CH<sub>2</sub>), 29.43 (CH<sub>2</sub>), 29.46 (CH<sub>2</sub>), 29.59 (CH<sub>2</sub>), 29.62 (CH<sub>2</sub>), 30.97 (CH<sub>2</sub>), 31.03 (CH<sub>2</sub>), 31.06 (CH<sub>2</sub>), 31.09 (CH<sub>2</sub>), 31.26 (CH<sub>2</sub>), 31.34 (CH<sub>2</sub>), 55.52, 55.55, 55.57 (Σ 14-C), 94.56, 94.70 (Σ 13-C), 115.11, 115.20, 115.34 (Σ 11-C), 121.45 (CH), 121.53 (CH), 121.77 (CH), 127.11 (CH), 127.71 (CH), 128.53 (C<sub>q</sub>), 128.56 (C<sub>q</sub>), 128.81 (C<sub>q</sub>), 128.94 (CH), 129.06 (CH), 129.12 (CH), 129.28 (CH), 129.53 (CH), 130.86 (CH), 130.95 (CH), 131.30 (C<sub>q</sub>), 131.37 (C<sub>q</sub>), 131.39 (CH), 131.78 (C<sub>q</sub>), 131.81 (C<sub>q</sub>), 132.23 (C<sub>q</sub>), 132.39 (C<sub>q</sub>), 133.71 (C<sub>q</sub>), 134.02 (C<sub>q</sub>), 134.86 (C<sub>q</sub>), 139.15 (C<sub>q</sub>), 139.38 (C<sub>q</sub>), 139.47 (C<sub>q</sub>), 153.84, 153.91, 154.00 (Σ 8-C), 159.97, 160.34, 163.52, 164.07 (Σ CHO).

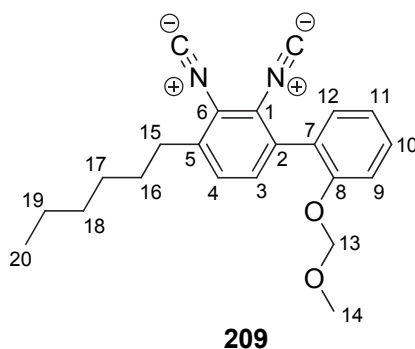
**IR** (KBr): ν = 3217 (NH), 2957 (CH), 1650, 1524, 1389, 1268, 1232, 1152, 1082, 970, 758 cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS:** m/z (I %) = 407.2 (100, [M+Na]<sup>+</sup>), 339.2 (22, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>); 383.1 (100, [M]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%)	ber.:	C 68.73	H 7.34	N 7.29
	gef.:	C 68.59	H 7.284	N 7.273

#### 5.4.5.4 3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **209**

Nach *AAV* 3 werden 2.64 g (6.87 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **208** mit 1.80 mL (19.31 mmol, 2.81 Äq.) Phosphoroxychlorid in 8.0 mL (56.92 mmol, 8.29 Äq.) abs. Triethylamin und 70 mL abs. THF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel werden 1.94 g (5.57 mmol, 81 %) 3-(2-Methoxymethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **209** als dunkelgelbes Öl isoliert. (JHS-243)



$R_F = 0.41$  (PE/E 3/1).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.918 (t, 20- $\text{H}_3$ ), 1.31-1.40 (m, 18- $\text{H}_2$ , 19- $\text{H}_2$ ), 1.40-1.48 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 1.66-1.75 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 2.80-2.86 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 3.432 (s, 14- $\text{H}_3$ ), 5.175 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 7.103 ('dt', 11-H), 7.199 (ddd, 12-H), 7.307 (dd, 9-H), 7.341 (d, 3-H), 7.363 (d, 4-H), 7.406 (d, 10-H).

$^3J_{3,4} = 8.0$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.4$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.4$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.5$  Hz,  $^3J_{19,20} = 7.1$  Hz,  $^4J_{9,11} = 1.0$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.8$  Hz,  $^5J_{9,12} = 0.3$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.12 (20-C), 22.63 (19-C), 29.09 (17-C), 29.53 (16-C), 31.60 (18-C), 32.65 (15-C), 56.43 (14-C), 95.26 (13-C), 115.07 (9-C), 122.04 (11-C), 123.69 ( $\text{C}_q$ ), 123.58 ( $\text{C}_q$ ), 125.68 (7-C), 129.82 (4-C), 130.68 (12-C), 130.81 (10-C), 131.40 (3-C), 135.50 (2-C), 139.90 (5-C), 154.78 (8-C), 172.60 (NC), 173.20 (NC).

**IR** (Film, neat):  $\nu = 2958$  (CH), 2930 (CH), 2857 (CH), 2119 (NC), 1504, 1479, 1232 (CO), 1199 (CO), 1155, 1126, 1083 (CO), 933, 756  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 348 (1,  $[\text{M}]^+$ ), 318 (58,  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{O}]^+$ ), 248 (100,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}_3]^+$ ), 45 (72,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ ).

**EI-HRMS**  $[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]^+$

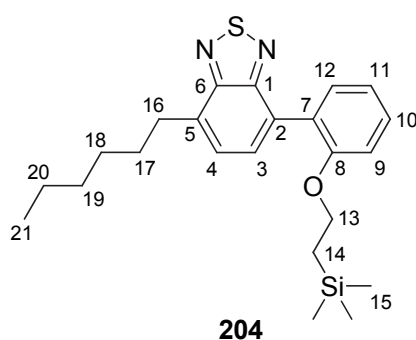
ber.: 348.1838

gef.: 348.18048

#### 5.4.6 Synthese von 3-(2-Trimethylsilylethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **215**

##### 5.4.6.1 4-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **204**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189a]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler 748 mg (2.5 mmol, 1 Äq.) 4-Brom-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **178**, 713 mg (2.99 mmol, 1.2 Äq.) 2-(Trimethylsilyloxy)phenylboronsäure **205** und 41 mg (0.06 mmol, 0.02 Äq.) PEPPSI-IPr **126** in 9.0 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 1.03 g (7.45 mmol, 2.98 Äq.) Kaliumcarbonat gelöst in 7.5 mL Wasser hinzugegeben. Die Apparatur wird mit Argon gespült und das gelbe 2-Phasensystem zum Rückfluss erhitzt. Es wird für 2.5 h unter Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mittels Dünnschichtchromatographie erhitzt, wobei die organische Phase zunehmend einen stark fluoreszierenden türkisen Farbstich bekommt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung zweimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Chromatographie an Kieselgel (PE nach PE/E 40/1) werden 674 mg (1.63 mmol, 65 %) 4-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **204** als gelbes, fluoreszierendes Öl isoliert. Des Weiteren wird noch eine Fraktion von 308 mg leicht verunreinigtes Benzothiadiazol **204** isoliert, weshalb die tatsächliche Ausbeute wesentlich höher liegt. (JHS-571)



$R_F = 0.59$  (PE/E 5/1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = -0.166 (s, 15-H<sub>9</sub>), 0.86-0.90 (m, 14-H<sub>2</sub>), 0.917 (t, 21-H<sub>3</sub>), 1.31-1.42 (m, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>), 1.44-1.51 (m, 18-H<sub>2</sub>), 1.82-1.90 (m, 17-H<sub>2</sub>), 3.14-3.19 (m, 16-H<sub>2</sub>), 4.06-4.11 (m, 13-H<sub>2</sub>), 7.055 (dd, 9-H), 7.080 ('dt', 11-H), 7.397 (ddd, 10-H), 7.410 (dt, 4-H), 7.481 (dd, 12-H), 7.560 (d, 3-H).

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>4,16</sub> = 0.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = -1.46 (15-C), 14.21 (21-C), 17.70 (14-C), 22.78 (20-C), 29.43 (18-C), 29.83 (17-C), 31.86 (19-C), 32.44 (16-C), 66.16 (13-C), 112.70 (9-C), 120.53 (11-C), 127.28 (4-C, 7-C), 129.55 (10-C), 129.93 (2-C, 3-C), 131.63 (12-C), 135.13 (5-C), 154.57 (6-C), 155.27 (1-C), 156.70 (8-C).

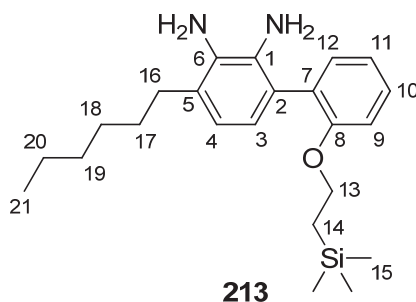
**EI-MS:** m/z (I %) = 412 (3, [M]<sup>+</sup>), 384 (54, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 369 (100, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 313 (24, [M<sub>369</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 298 (18, [M<sub>369</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 73 (46, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> OSSi) (%)	ber.:	C 66.94	H 7.82	N 6.79
	gef.:	C 66.88	H 7.849	N 6.739

#### 5.4.6.2 3-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **213**

Nach *AAV I* werden 624 mg (1.51 mmol, 1 Äq.) 4-(2-(Trimethylsilylethyloxy)phenyl)-7-*n*-hexyl-2,1,3-benzothiadiazol **204** mit 660 mg (17.45 mmol, 11.54 Äq.) Natriumborhydrid und 50 mg (0.21 mmol, 0.14 Äq.) CoCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O in 15 mL Ethanol/THF (2/1, v/v) für 1 h unter Rückfluss umgesetzt. Da dünnschichtchromatographisch unvollständiger Umsatz festgestellt wird, werden nochmals 500 mg (13.22 mmol, 8.74 Äq.) Natriumborhydrid zugesetzt und für weiter 1.5 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit ist immer noch kein vollständiger Umsatz festzustellen, daher wird die Reaktion abgebrochen und entsprechend aufgearbeitet. Es werden 625 mg eines gelben Öls als Rohprodukt erhalten. Dieses Rohprodukt wird in Anlehnung an die Literatur in einem 2-Halskolben in 10 mL MeOH vorgelegt und auf 55°C erhitzt. In die dann einphasige Reaktionslösung werden über einen Zeitraum von 20 min insgesamt 302 mg (12.43 mmol, 8.22 Äq.) Magnesium portionsweise hinzugegeben. Nach 40 min bei dieser Temperatur beginnt die Lösung trübe zu werden und nach weiteren 10 min

kann eine heftige Gasentwicklung und das Sieden des Lösungsmittels beobachtet werden. Nach Ende der Gasentwicklung wird die Temperatur des Ölbad es auf 65°C gesteigert und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsfortschrittes indiziert nun vollständigen Umsatz. Zur Suspension werden 30 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 30 mL Ether hinzugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit je 30 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 5/1 + 1 % DMEA nach PE/EE 3/1 + 1 % DMEA) liefert 501 mg (1.30 mmol, 86 %) 3-(2-(Trimethylsilyloxy)phenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **213** als gelbes Öl. (JHS-573)



$R_F = 0.39$  (PE/E 1/1 + 1 % DMEA).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = -0.062 (s, 15-H<sub>2</sub>), 0.879 (t, 21-H<sub>3</sub>), 0.92-0.98 (m, 14-H<sub>2</sub>), 1.25-1.40 (m, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>), 1.48-1.57 (m, 17-H<sub>2</sub>), 2.42-2.48 (m, 16-H<sub>2</sub>), 3.790 (br s, NH<sub>2</sub>), 4.038 (br s, 13-H<sub>2</sub>), 4.180 (br s, NH<sub>2</sub>), 6.253 (d, 3-H), 6.378 (d, 4-H), 6.966 (dd, 11-H), 7.080 (dd, 12-H), 7.048 (dd, 9-H), 7.283 (ddd, 10-H).

$^3J_{3,4} = 7.8$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.3$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.4$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.4$  Hz,  $^3J_{20,21} = 7.1$  Hz,  $^4J_{9,11} = 0.9$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.8$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = -1.50 (15-C), 13.99 (21-C), 17.24 (14-C), 22.18 (20-C), 28.60 (17-C), 28.79 (18-C), 31.09 (16-C), 31.35 (19-C), 65.33 (13-C), 112.81 (9-C), 118.21 (4-C), 119.06 (3-C), 120.51 (11-C), 122.75 (2-C), 124.81 (5-C), 128.23 (10-C), 129.51 (7-C), 131.53 (12-C), 131.87 (1-C), 132.49 (6-C), 155.70 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 384 (100, [M]<sup>+</sup>), 356 (44, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 341 (32, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 285 (52, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 73 (41, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).



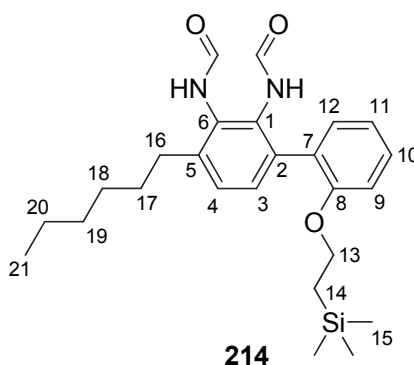
**EI-HRMS** [C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OSi]<sup>+</sup>

ber.: 384.2597

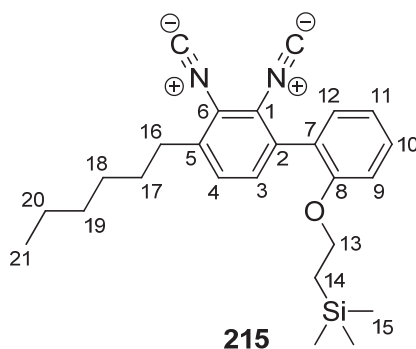
gef.: 384.26257

#### 5.4.6.3 3-(2-(Trimethylsilylethoxy)phenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **215**

Gemäß *AAV* 2 werden 437 mg (1.14 mmol, 1 Äq.) 3-(2-(Trimethylsilyloxy)phenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiamin **213** mit 400 µL (5.09 mmol, 4.48 Äq.) Ameisensäureessigsäureanhydrid **136** in 750 µL (5.09 mmol, 8.20 Äq.) abs. Pyridin und 10 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0°C für 80 min umgesetzt. Nach Neutralisation und Aufarbeitung werden 510 mg eines gelben, zähen Schaums als Rohprodukt (Bisformamid **214**) erhalten, welcher direkt weiter umgesetzt wird. (JHS-575)



Gemäß *AAV* 3 werden 510 mg (1.16 mmol, 1 Äq.) des oben genannten Rohproduktes mit 330 µL (3.54 mmol, 3.06 Äq.) Phosphoroxychlorid in 1.6 mL (11.38 mmol, 9.84 Äq.) abs. Triethylamin und 10 mL abs. THF für 1 h bei 0°C unter DC-Kontrolle umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 10/1) werden 370 mg (0.91 mmol, 79 % über 2 Stufen) 3-(2-Trimethylsilylethoxy)phenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **215** als gelbes Öl isoliert. (JHS-583)



$R_f = 0.17$  (PE/E 10/1).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = -0.069 (s, 15- $\text{H}_9$ ), 0.914 (t, 21- $\text{H}_3$ ), 1.04-1.09 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 1.30-1.47 (m, 18- $\text{H}_2$ , 19- $\text{H}_2$ , 20- $\text{H}_2$ ), 1.65-1.72 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 2.79-2.84 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 4.11-4.15 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 6.995 (dd, 9-H), 7.024 (dt, 11-H), 7.179 (dd, 12-H), 7.331 (s, 3-H), 7.333 (s, 4-H), 7.401 (ddd, 10-H).

$^3J_{9,10} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{10,11} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{11,12} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{20,21} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{9,11} = 1.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{10,12} = 1.7 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = -1.38 (15-C), 14.17 (21-C), 17.64 (14-C), 22.68 (20-C), 29.10 (18-C), 29.61 (17-C), 31.66 (19-C), 32.67 (16-C), 66.05 (13-C), 112.14 (9-C), 120.56 (11-C), 123.57 (br, 6-C), 123.85 (br, 1-C), 125.12 (7-C), 129.80 (4-C), 130.67 (CH), 130.69 (CH), 131.50 (3-C), 135.88 (2-C), 139.72 (5-C), 156.18 (8-C), 172.41 (NC), 172.95 (NC).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2954$  (CH), 2929 (CH), 2859 (CH), 2118 (NC), 1598, 1472, 1450, 1277 (CO), 1247 (CO), 1047 (CO), 860, 838, 753  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS**:  $m/z$  (I %) = 404 (3,  $[\text{M}]^+$ ), 376 (33,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ), 361 (100,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_3]^+$ ), 306 (27,  $[\text{M}_{361}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 73 (46,  $[\text{SiMe}_3]^+$ ).

**EI-HRMS**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OSi}]^+$

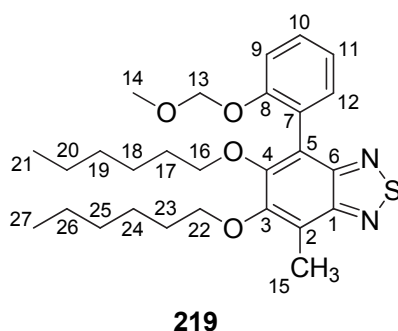
ber.: 404.2284

gef.: 404.23118

#### 5.4.7 Synthese von 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid **218**

##### 5.4.7.1 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-methoxymethyloxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **219**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[95, 140]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 1.15 g (2.60 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **221** in 15 mL abs. Aceton vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 1.12 g (8.10 mmol, 3.12 Äq.) Kaliumcarbonat gegeben und die resultierende Suspension für 45 min bei RT heftig gerührt. Während dieser Zeit verändert sich der Farbton der Suspension von gelb ins rötliche. Nach der angegebenen Zeitspanne wird mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt und mittels einer Spritze 350 µL (4.61 mmol, 1.77 Äq.) MOM-Cl hinzugefügt. Die Suspension verändert ihren Farbton bei der Zugabe des MOM-Cl nach gelb und wird unter DC-Kontrolle für 28 h bei RT gerührt. Anschließend werden nochmals 0.1 mL (1.32 mmol, 0.51 Äq.) MOM-Cl zugesetzt und für weitere 2 h bei RT gerührt. Nachdem DC-Kontrolle vollständigen Umsatz indiziert, wird über einen Faltenfilter das Kaliumcarbonat abfiltriert und mit viel PE nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 5/1) gereinigt, wobei 901 mg (1.85 mmol, 71 %) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-methoxymethyloxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **219** als gelbes Öl isoliert werden. (JHS-419)



$R_F = 0.42$  (PE/E 5/1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.772 (t, 27-H<sub>3</sub>), 0.858 (t, 21-H<sub>3</sub>), 0.99-1.08 (m, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>), 1.08-1.16 (m, 26-H<sub>2</sub>), 1.25-1.34 (m, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>), 1.34-1.41 (m, 23-H<sub>2</sub>), 1.42-1.51 (m, 18-H<sub>2</sub>), 1.72-1.80 (m, 17-H<sub>2</sub>), 2.569 (s, 15-H<sub>3</sub>), 3.177 (s, 14-H<sub>3</sub>), 3.726 (dt (AB), 22a-H), 3.788 (dt (AB), 22b-H), 4.008 (dt (AB), 16a-H), 4.035 (dt (AB), 16b-H), 4.992 (d, 13a-H), 5.054 (d, 13b-H), 7.057 ('dt', 11-H), 7.217 (dd, 9-H), 7.257 (dd, 12-H), 7.378 (ddd, 10-H).

<sup>2</sup>J<sub>13a,13b</sub> = 6.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>16a,16b</sub> = 9.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>22a,22b</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>16,17</sub> = 6.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>22,23</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>26,27</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 0.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 11.39 (15-C), 13.71 (27-C), 13.77 (21-C), 21.94 (26-C), 22.04 (20-C), 24.80 (24-C), 25.21 (18-C), 29.41 (23-C), 29.77 (17-C), 30.80 (25-C), 31.05 (19-C), 55.24 (14-C), 73.35 (22-C), 73.44 (16-C), 93.78 (13-C), 114.23 (9-C), 119.62 (2-C), 120.05 (5-C), 120.91 (11-C), 123.57 (7-C), 129.27 (10-C), 131.69 (12-C), 151.70 (1-C), 152.34 (6-C), 152.60 (4-C), 153.03 (3-C), 154.75 (8-C).

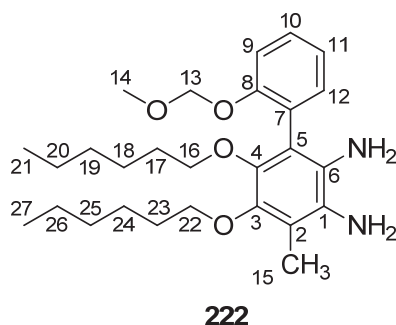
**EI-MS:** m/z (I %) = 486 (49, [M]<sup>+</sup>), 455 (3, [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>), 385 (60, [M-CH<sub>3</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 353 (69, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 299 (25, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 286 (44, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>), 256 (41, [M<sub>286</sub>-CO]<sup>+</sup>), 45 (100, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S) (%)	ber.:	C 66.63	H 7.87	N 5.76
	gef.:	C 66.36	H 7.879	N 5.796

#### 5.4.7.2 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiamin **222**

Nach *AAV I* werden 834 mg (1.71 mmol, 1 Äq.) 5,6-Bis(*n*-hexyloxy)-4-(2-methoxymethyloxyphenyl)-7-methyl-2,1,3-benzothiadiazol **219** mit 600 mg (15.86 mmol, 9.25 Äq.) Natriumborhydrid und 40 mg (0.17 mmol, 0.1 Äq.) CoCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O in 16 mL EtOH/THF (v/v 3/1) unter DC-Kontrolle für 1 h miteinander umgesetzt. Anschließend werden nochmals 100 mg (2.64 mmol, 1.54 Äq.) Natriumborhydrid und 10 mg (40 µmol, 0.02 Äq.) CoCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O zugesetzt und die Reaktionsmischung für 30 min auf 70°C erwärmt. Nach

Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (PE nach PE/EE 1/2 + 1 % DMEA) werden 653 mg (1.42 mmol, 83 %) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenyldiamin **222** als honigfarbenes Öl isoliert. (JHS-421)



$R_F = 0.10$  (PE/EE 2/1 + 1 % DMEA).

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.785 (t, 21- $\text{H}_3$ ), 0.872 (t, 27- $\text{H}_3$ ), 0.90-0.97 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 0.97-1.04 (m, 19- $\text{H}_2$ ), 1.08-1.16 (m, 20- $\text{H}_2$ ), 1.18-1.25 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 1.26-1.34 (m, 25- $\text{H}_2$ , 26- $\text{H}_2$ ), 1.38-1.47 (m, 24- $\text{H}_2$ ), 1.62-1.69 (m, 23- $\text{H}_2$ ), 2.019 (s, 15- $\text{H}_3$ ), 3.445 (dt (AB), 16a-H), 3.533 (dt (AB), 16b-H), 3.296 (s, 14- $\text{H}_3$ ), 3.737 (dt (AB), 22a-H), 3.760 (dt (AB), 22b-H), 3.510 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 4.040 (br s,  $\text{NH}_2$ ), 5.058 (d, 13a-H), 5.105 (d, 13b-H), 7.033 ('dt', 11-H), 7.067 (dd, 12-H), 7.169 (dd, 9-H), 7.294 (ddd, 10-H).

$^2J_{13a,13b} = 6.7$  Hz,  $^2J_{16a,16b} = 8.9$  Hz,  $^2J_{22a,22b} = 9.1$  Hz,  $^3J_{9,10} = 8.3$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.0$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.5$  Hz,  $^3J_{16,17} = 6.2$  Hz,  $^3J_{20,21} = 7.2$  Hz,  $^3J_{22,23} = 6.5$  Hz,  $^3J_{26,27} = 7.1$  Hz,  $^4J_{9,11} = 1.0$  Hz,  $^4J_{10,12} = 2.0$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 10.42 (2-C), 13.76 (21-C), 13.83 (27-C), 21.99 (20-C), 22.09 (26-C), 24.89 (18-C), 25.42 (24-C), 29.58 (17-C), 29.83 (23-C), 30.97 (19-C), 31.16 (25-C), 55.33 (14-C), 72.26 (16-C), 72.62 (22-C), 93.84 (13-C), 114.71 (2-C), 114.81 (9-C), 116.71 (5-C), 121.41 (11-C), 125.57 (7-C), 127.72 (6-C), 128.37 (10-C), 129.15 (1-C), 132.21 (12-C), 141.06 (4-C), 141.85 (3-C), 154.93 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 458 (,  $[\text{M}]^+$ ), 373 (,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ ), 257 (,  $[\text{M}-\text{OC}_6\text{H}_{13}-\text{OC}_6\text{H}_{13}+\text{H}]^+$ ).

**EI-HRMS** [C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

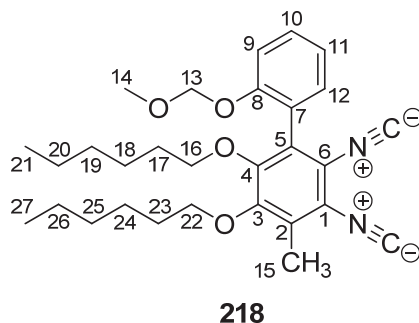
ber.: 458.3144

gef.: 458.31633

#### 5.4.7.3 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid **218**

Gemäß *AAV* 2 werden 600 mg (1.31 mmol, 1 Äq.) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiamin **222** mit 350 µL (4.45 mmol, 3.4 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **136** in 650 µL (8.07 mmol, 6.17 Äq.) abs. Pyridin und 8 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 14 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels werden 519 mg *N,N'*-Bisformyl-4,5-bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiamin eines zähen, gelben Festkörpers als Rohprodukt isoliert, der sofort weiter umgesetzt wird. (JHS-423)

Gemäß *AAV* 3 werden 500 mg (0.97 mmol, 1 Äq.) des oben genannten Rohproduktes mit 300 µL (3.22 mmol, 3.31 Äq.) Phosphoroxychlorid in 1.4 mL (9.96 mmol, 10.25 Äq.) abs. Triethylamin und 10 mL abs. THF für 1 h bei 0°C unter DC-Kontrolle umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/E 3/1) werden 394 mg (0.82 mmol, 63 % über 2 Stufen) 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid **218** als gelbes Öl isoliert, welches bei der Lagerung im Gefrierfach bei -28°C langsam zu einem gelben Festkörper kristallisiert. (JHS-424)



**R<sub>F</sub>** = 0.36 (PE/E 5/1).

---

**Smp.:** 38-39.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.813 (t, 21-H<sub>3</sub>), 0.912 (t, 27-H<sub>3</sub>), 0.95-1.09 (m, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>), 1.11-1.19 (m, 20-H<sub>2</sub>), 1.30-1.39 (m, 17-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>), 1.42-1.50 (m, 24-H<sub>2</sub>), 1.73-1.80 (m, 23-H<sub>2</sub>), 2.413 (s, 15-H<sub>3</sub>), 3.421 (s, 14-H<sub>3</sub>), 3.637 (dt (AB), 16a-H), 3.683 (dt (AB), 16b-H), 3.970 (dt (AB), 22a-H), 4.071 (dt (AB), 22b-H), 5.106 (d, 13a-H), 5.183 (d, 13b-H), 7.085 (ddd, 11-H), 7.158 (dd, 12-H), 7.275 (dd, 9-H), 7.388 (ddd, 10-H).

<sup>2</sup>J<sub>13a,13b</sub> = 6.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>16a,16b</sub> = 9.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>22a,22b</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>15,16</sub> = 6.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 6.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>26,27</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 13.16 (15-C), 14.05 (21-C), 14.11 (27-C), 22.59 (20-C), 22.69 (26-C), 25.35 (18-C), 25.78 (24-C), 29.90 (17-C), 30.35 (23-C), 31.48 (19-C), 31.71 (25-C), 56.25 (14-C), 74.04 (CH<sub>2</sub>), 74.07 (CH<sub>2</sub>), 95.01 (13-C), 114.76 (9-C), 119.92 (br 6-C), 120.24 (br 1-C), 121.79 (11-C), 122.06 (7-C), 130.26 (2-C), 130.58 (5-C), 130.68 (10-C), 151.72 (4-C), 152.23 (3-C), 154.95 (8-C), 171.39 (NC), 172.00 (NC).

**EI-MS:** m/z (I %) = 478 (14, [M]<sup>+</sup>), 448 (40, [M-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 279 (100, [M-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>), 263 (56, [M<sub>279</sub>-CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 43 (63, [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (CH), 2932 (CH), 2872 (CH), 2117 (NC), 1498, 1459, 1427, 1341, 1235 (CO), 1155, 1112 (CO), 1081 (CO), 1064, 993, 754 cm<sup>-1</sup>.

**EI-HRMS** [C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

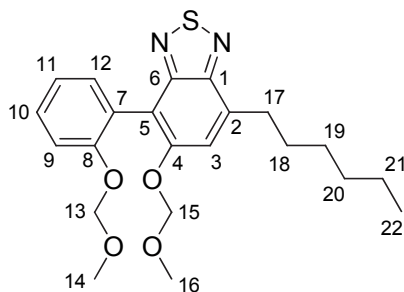
ber.: 478.2831

gef.: 478.28623

#### 5.4.8 Synthese von 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid **241**

##### 5.4.8.1 7-*n*-Hexyl-5-(methoxymethoxy)-4-(2-methoxymethoxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **242**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[140]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 785 mg (32.7 mmol, 3.3 Äq.) Natriumhydrid, welches vorher durch dreimaliges Aufschlämmen in abs. Diethylether von Mineralöl befreit wurde, vorgelegt. Dieses wird in 30 mL abs. DMF suspendiert. Zeitgleich werden 3.28 g (10.0 mmol, 1 Äq.) 7-*n*-Hexyl-5-(hydroxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **273** in 10 mL abs. DMF gelöst und langsam und unter Kühlung mit einem Wasserbad zur Suspension von NaH in DMF getropft. Es resultiert ein blutrotes Reaktionsgemisch, welches bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt wird (ca. 90 min). Anschließend wird auf 0°C abgekühlt und vorsichtig 3.0 mL (40 mmol, 4 Äq.) MOMCl zugetropft. Die Mischung verfärbt sich bei der Zugabe ins gelblich und das Ausfallen eines Feststoffes wird beobachtet. Es wird 1 h unter DC-Kontrolle bei RT gerührt und anschließend langsam mit 40 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Dann wird die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL PE extrahiert, wobei im letzten Extraktionsgang aufgrund starker Emulsionsbildung noch 20 mL ges. NaCl-Lösung zugesetzt werden. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Durch Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (PE/EE 10/1 nach PE/EE 3/1) werden 3.33 g (7.99 mmol, 80 %) 7-*n*-Hexyl-5-(methoxymethoxy)-4-(2-methoxymethoxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **242** als leuchtend gelbes Öl isoliert. (JHS-572)



**242**

$R_F = 0.13$  (PE/E 7/1).



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.919 (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.31-1.42 (m, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.45-1.53 (m, 19-H<sub>2</sub>), 1.82-1.91 (m, 18-H<sub>2</sub>), 3.09-3.22 (m, 17-H<sub>2</sub>), 3.287 (s, 14-H<sub>3</sub>), 3.361 (s, 16-H<sub>3</sub>), 5.021 (d, 13a-H), 5.061 (d, 13b-H), 5.100 (d, 15a-H), 5.167 (d, 15b-H), 7.151 (ddd, 11-H), 7.315 (dd, 9-H), 7.361 (ddd, 12-H), 7.401 (ddd, 10-H), 7.465 (t, 3-H).

<sup>2</sup>J<sub>13a,13b</sub> = 6.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>15a,15b</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 8.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>21,22</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,17</sub> = 0.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,12</sub> = 1.8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>9,12</sub> = 0.3 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 14.30 (22-C), 22.86 (21-C), 29.55 (19-C), 29.84 (18-C), 31.89 (20-C), 32.68 (17-C), 56.01 (14-C), 56.46 (16-C), 95.25 (13-C), 96.34 (15-C), 115.77 (9-C), 116.55 (5-C), 121.07 (3-C), 122.07 (11-C), 124.54 (7-C), 129.71 (10-C), 132.24 (12-C), 136.02 (2-C), 151.96 (1-C), 155.25 (4-C), 155.63 (8-C), 155.92 (6-C).

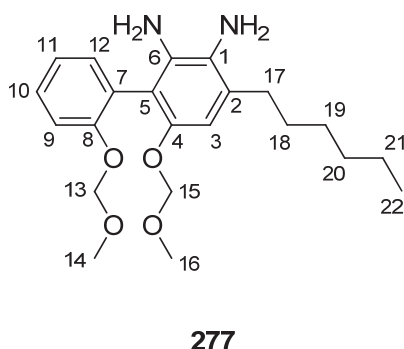
**EI-MS:** m/z (I %) = 416 (15, [M]<sup>+</sup>), 340 (100, [M-CH<sub>3</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 269 (21, [M<sub>340</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup>), 239 (15, [M<sub>269</sub>-CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 45 (84, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 32 (38, [CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S) (%)	ber.:	C 63.44	H 6.78	N 6.73
	gef.:	C 63.42	H 6.833	N 6.682

#### 5.4.8.2 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenyldiamin **277**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[130]</sup> wird in einem 3-Halskolben mit Innenthermometer und Rückflusskühler mit aufgesetztem Blasenzüher 3.19 g (7.66 mmol, 1 Äq.) 7-*n*-Hexyl-5-(methoxymethoxy)-4-(2-methoxymethoxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **242** in 30 mL Methanol, welches vorher frisch von Magnesiummethanolat abdestilliert wurde, vorgelegt. Das 2-phasige System wird auf 45°C erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Über einen Zeitraum von 70 min werden portionsweise insgesamt 1.49 g (61.3 mmol, 8 Äq.) Magnesiumspäne hinzugegeben. Dies geschieht derart, dass die Innentemperatur des Reaktionsgefäßes 60°C nicht überschreitet. Nach einer Induktionsperiode von etwa 10 min kann eine Trübung der Reaktionslösung festgestellt werden. Weitere 5 min später steigt die Innentemperatur schnell an und eine starke Gasentwicklung, sowie der Geruch nach H<sub>2</sub>S, können an der Reaktionsapparatur festgestellt werden. Nach vollständiger Zugabe des

Magnesiums wird noch 30 min bei 60°C gerührt, wobei ein Ende der Gasentwicklung zu beobachten ist. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktion zeigt noch keinen vollständigen Umsatz. Daraufhin werden nochmals 100 mg Magnesiumspäne hinzugefügt und für 15 min bei 60°C gerührt. Erneute DC-Kontrolle indiziert vollständigen Umsatz woraufhin die Reaktionssuspension in 50 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 50 mL Ether aufgenommen wird. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 mL Ether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und 2.87 g (7.39 mmol, 96 %) 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiamin **277** als gelbes Öl isoliert. Das Rohprodukt ist sauber genug, um direkt weiter umgesetzt zu werden, kann aber durch Flashsäulenchromatographie an Kieselgel (PE/EE 3/1 + 1 % DMEA) aufgereinigt werden. (JHS-576)



$R_F = 0.50$  (PE/EE 1/2 + 1 % DMEA).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.889 (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.26-1.42 (m, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.48-1.58 (m, 18-H<sub>2</sub>), 2.38-2.48 (m, 17-H<sub>2</sub>), 3.101 (s, 16-H<sub>3</sub>), 3.265 (s, 14-H<sub>3</sub>), 3.750 (br s, NH<sub>2</sub>), 3.910 (br s, NH<sub>2</sub>), 4.743 (d, 15a-H), 4.791 (d, 15b-H), 5.057 (s, 13-H<sub>2</sub>), 6.225 (s, 3-H), 7.04-7.07 (m, 11-H, 12-H), 7.17-7.20 (m, 9-H), 7.27-7.32 (m, 10-H).

$^2J_{15a,15b} = 6.3$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.98 (22-C), 22.19 (21-C), 28.68 (18-C), 28.84 (19-C), 31.29 (20-C), 31.32 (17-C), 54.99 (16-C), 55.32 (14-C), 94.06 (13-C), 95.31 (15-C), 106.23 (3-C), 113.06 (5-C), 115.39 (9-C), 121.80 (11-C), 125.68 (2-C), 125.78 (7-C), 127.14 (1-C), 128.42 (10-C), 132.33 (12-C), 133.33 (6-C), 146.62 (4-C), 155.02 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 388 (100,  $[M]^+$ ), 343 (16,  $[M-C_2H_5O]^+$ ), 311 (64,  $[M-C_2H_5O-CH_3OH]^+$ ), 294 (29,  $[M-C_2H_5O-CH_3OH-NH_3]^+$ ).

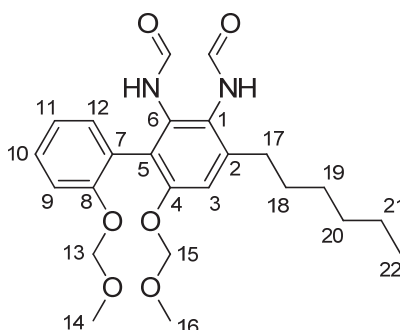
**EI-HRMS**  $[C_{22}H_{32}N_2O_4]^+$

ber.: 388.2326

gef.: 388.23195

#### 5.4.8.3 *N,N'*-Bisformyl-6-*n*-hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiamin **278**

Gemäß AAV 2 werden 2.87 g (7.39 mmol, 1 Äq.) rohes 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiamin **277** in 6.25 mL (70.48 mmol, 9.54 Äq.) abs. Pyridin und 40 mL abs.  $CH_2Cl_2$  mit 2.80 mL (35.61 mmol, 4.82 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **136** für 14 h miteinander umgesetzt. Nach Neutralisation und Extraktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 2.80 g (6.3 mmol, 85 %) *N,N'*-Bisformyl-6-*n*-hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiamin **278** durch digerieren in 50 mL Petrolether isoliert. (JHS-577)



**278**

$R_F = 0.18$  (PE/EE 1/3 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 105-108.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.883 (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.22-1.42 (m, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.47-1.63 (m, 18-H<sub>2</sub>), 2.50-2.65 (m, 17-H<sub>2</sub>), 3.183 (s), 3.240 (s), 3.250 (s) (Σ 14-H<sub>3</sub>, 16-H<sub>3</sub>), 4.96-5.13 (m, 13-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>), 6.96-7.11 (m), 7.13-7.20 (m), 7.24-7.35 (m) (Σ 3-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.643 (d), 7.693 (d), 7.821 (s), 7.864 (d), 7.913 (d), 8.161 (br s), 8.221 (br s), 8.608 (d), 8.827 (d), 8.868 (br s), 8.890 (br s), 9.004 (d), 9.095 (d), 9.140 (s), 9.459 (br s) (Σ (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>NH;CHO[E]</sub> = 11.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>NH;CHO[Z]</sub> = 1.3 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 13.89 (22-C), 22.02 (CH<sub>2</sub>), 28.68 (CH<sub>2</sub>), 28.70 (CH<sub>2</sub>), 28.75 (CH<sub>2</sub>), 29.45 (CH<sub>2</sub>), 29.50 (CH<sub>2</sub>), 29.65 (CH<sub>2</sub>), 29.68 (CH<sub>2</sub>), 30.99 (CH<sub>2</sub>), 31.03 (CH<sub>2</sub>), 31.41 (CH<sub>2</sub>), 31.68 (CH<sub>2</sub>), 31.74 (CH<sub>2</sub>), 55.31, 55.35 (Σ 14-C, 16-C), 94.23, 94.31, 94.32, 94.46, 94.56 (Σ 13-C, 15-C), 113.87 (CH), 114.06 (CH), 114.15 (CH), 114.46 (CH), 114.64 (CH), 114.76 (CH), 114.89 (CH), 121.07 (CH), 121.11 (CH), 121.31 (CH), 124.05 (C<sub>q</sub>), 124.28 (C<sub>q</sub>), 124.36 (C<sub>q</sub>), 124.51 (C<sub>q</sub>), 124.63 (C<sub>q</sub>), 124.74 (C<sub>q</sub>), 125.39 (C<sub>q</sub>), 126.33 (C<sub>q</sub>), 128.71 (CH), 128.79 (CH), 128.88 (CH), 128.95 (CH), 131.17 (CH), 131.37 (CH), 131.94 (CH), 132.56 (C<sub>q</sub>), 133.35 (C<sub>q</sub>), 133.44 (C<sub>q</sub>), 139.97 (C<sub>q</sub>), 140.29 (C<sub>q</sub>), 140.48 (C<sub>q</sub>), 153.14 (C<sub>q</sub>), 153.27 (C<sub>q</sub>), 153.37 (C<sub>q</sub>), 154.76 (C<sub>q</sub>), 154.85 (C<sub>q</sub>), 159.89, 159.93, 160.10, 160.50, 163.63, 164.28 (Σ CHO).

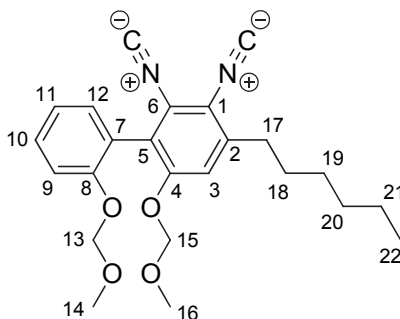
**EI-MS:** m/z (I %) = 444 (35, [M]<sup>+</sup>), 426 (11, [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 383 (61, [M-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>), 45 (100, [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) (%)	ber.:	C 64.85	H 7.26	N 6.30
	gef.:	C 64.89	H 7.227	N 6.062

#### 5.4.8.4 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid **241**

Gemäß AAV 3 werden 2.0 g (4.5 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-6-*n*-hexyl-4-(methoxymethyloxy)-3-(2-methoxymethyloxyphen-1-yl)-1,2-phenylendiamin **278** mit 1.30 mL (13.95 mmol, 3.1 Äq.) Phosphoroxchlorid in 6.5 mL (46.25 mmol, 10.3 Äq.) abs. Triethylamin und 45 mL abs. THF für 1 h bei 0°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel

(PE/E 4/1 nach PE/E 1/1) werden 1.59 g (3.89 mmol, 86 %) 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphen-1-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **241** als gelbes Öl isoliert, welches bei der Lagerung im Gefrierschrank bei -28°C zu einem leicht gelblichen Festkörper erstarrt. (JHS-578)



**241**

$R_F = 0.46$  (PE/E 1/1).

**Smp.:** 51-52°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.916 (t, 22- $\text{H}_3$ ), 1.31-1.48 (m, 19- $\text{H}_2$ , 20- $\text{H}_2$ , 21- $\text{H}_2$ ), 1.65-1.73 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 2.74-2.85 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 3.342 (s, 14- $\text{H}_3$ ), 3.397 (s, 16- $\text{H}_3$ ), 5.066 (d, 13a-H), 5.101 (d, 13b-H), 5.112 (d, 15a-H), 5.141 (d, 15b-H), 7.102 (ddd, 11-H), 7.137 (br s, 3-H), 7.150 (ddd, 12-H), 7.291 (dd, 9-H), 7.401 (ddd, 10-H).

$^3J_{9,10} = 8.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{10,11} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{11,12} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{13a,13b} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{15a,15b} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{21,22} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{9,11} = 0.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{10,12} = 1.9 \text{ Hz}$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.28 (22-C), 22.81 (21-C), 29.28 (19-C), 29.78 (18-C), 31.75 (20-C), 33.32 (17-C), 56.34 (16-C), 56.51 (14-C), 95.07 (13-C), 95.25 (15-C), 115.28 (9-C), 116.45 (3-C), 117.68 (5-C), 122.06 (11-C), 122.11 (7-C), 125.05 (br 6-C), 125.82 (1-C), 130.73 (10-C), 131.28 (12-C), 141.46 (2-C), 172.01 (NC), 172.47 (NC).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2958$  (CH), 2930 (CH), 2119 (NC), 1597, 1505, 1475, 1401, 1314, 1232 (CO), 1199, 1155, 1113 (CO), 1082, 1030 (CO), 993, 924, 756  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 408 (1,  $[\text{M}]^+$ ), 363 (9,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ ), 45 (100,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ ), 32 (37,  $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ ).

---

**EI-HRMS** [C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

ber.: 408.2049

gef.: 408.20536

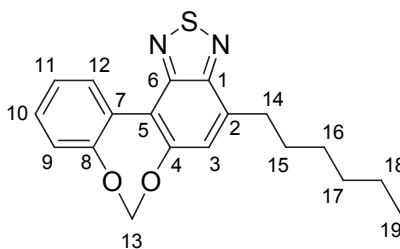
**EA** (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (%)

ber.: C 70.57 H 6.91 N 6.86

gef.: C 70.53 H 6.951 N 6.602

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.7.**5.4.9 Synthese von 3,4-Diisocyano-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-*d*]benzo[1,2-*f*][1,3]dioxepin 282****5.4.9.1 6-*n*-Hexyl-benzo[6',7']-[1,3]dioxepino[5',4':3,4]benzo[1,2-*d*][2,1,3]thiadiazol 279**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[202]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr 750 mg (2.28 mmol, 1 Äq.) 7-*n*-Hexyl-5-(hydroxy)-4-(2-hydroxyphenyl)-2,1,3-benzothiadiazol **273**, 216 mg (5.24 mmol, 2.3 Äq.) Natriumhydroxid und 3.0 mL (47 mmol, 20.6 Äq.) Dichlormethan in 13 mL DMSO für 2.5 h auf 100°C erhitzt. Dabei wird aus der zunächst rötlichen Lösung eine braune Suspension, deren dünnschichtchromatographische Untersuchung nach der angegebenen Zeitspanne vollständigen Umsatz anzeigt. Die Reaktionssuspension wird in 50 mL Wasser und 50 mL ges. NaCl-Lsg. aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Ether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 10 mL Wasser und einmal mit 50 mL ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Die vereinigten wässrigen Waschlösungen werden mit 20 mL Ether rückextrahiert und alle organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und nach Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel (PE pur nach PE/E 10/1) 583 mg (1.71 mmol, 75 %) 6-*n*-Hexyl-benzo[6',7']-[1,3]dioxepino[5',4':3,4]benzo[1,2-*d*][2,1,3]thiadiazol **279** als grell gelber Festkörper isoliert. (JHS-586)



**279**

$R_F = 0.35$  (PE/E 10/1).

**Smp.:** 65.5-66.5°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.900 (t, 19- $\text{H}_3$ ), 1.28-1.40 (m, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ ), 1.40-1.49 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 1.79-1.86 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 3.09-3.14 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 5.768 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 7.19-7.23 (m, 9- $\text{H}$ ), 7.254 (d, 3- $\text{H}$ ), 7.33-7.37 (m, 10- $\text{H}$ , 11- $\text{H}$ ), 8.46-8.50 (m, 12- $\text{H}$ ).

$^3J_{18,19} = 7.1$  Hz,  $^4J_{3,14} = 0.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.23 (19-C), 22.75 (18-C), 29.45 (15-C), 29.36 (16-C), 31.81 (17-C), 32.12 (14-C), 101.33 (13-C), 115.81 (5-C), 120.83 (9-C), 124.55 (3-C), 124.67 (11-C), 127.62 (7-C), 129.03 (10-C), 131.98 (12-C), 136.39 (2-C), 153.46 (1-C), 154.45 (6-C), 155.28 (4-C), 156.27 (8-C).

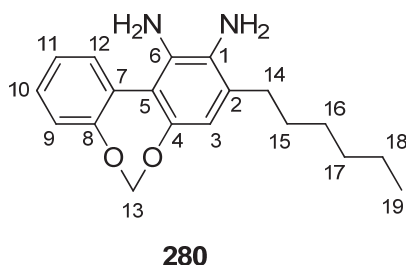
**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 340 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 270 (15,  $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6]^+$ ), 269 (32,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) (%)	ber.:	C 67.03	H 5.92	N 8.23
	gef.:	C 67.09	H 6.007	N 7.944

#### 5.4.9.2 3',4'-Diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin **280**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[130]</sup> wird in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Blasenähler 500 mg (1.47 mmol, 1 Äq.) 6-*n*-Hexyl-benzo[6',7']-[1,3]dioxepino[5',4':3,4]benzo[1,2-d][2,1,3]thiadiazol **279** in 10 mL Methanol, welches vorher frisch von Magnesiummethanolat abdestilliert wurde, suspendiert. Die Suspension wird auf 50°C

erwärmt, wobei nicht alles Edukt in Lösung geht. Über einen Zeitraum von 53 min werden portionsweise insgesamt 286 mg (11.8 mmol, 8 Äq.) Magnesiumspäne hinzugegeben. Dies geschieht derart, dass das Lösungsmittel nicht zu sieden anfängt. Nach einer Induktionsperiode von etwa 10 min kann deutliche Zunahme der Trübung der Reaktionsmischung festgestellt werden. Im weiteren Verlauf kann eine Gasentwicklung sowie der Geruch nach H<sub>2</sub>S an der Reaktionsapparatur festgestellt werden. Nachdem das Magnesium vollständig zugegeben wurde, wird noch 15 min bei 60°C gerührt, wobei ein Ende der Gasentwicklung zu beobachten ist. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktion zeigt noch keinen vollständigen Umsatz. Daraufhin wird nochmals eine Spatelspitze Magnesiumspäne hinzugefügt und für 1 h bei 60°C gerührt. Erneute DC-Kontrolle indiziert vollständigen Umsatz woraufhin die Reaktionssuspension in 20 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 20 mL Ether aufgenommen wird. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 mL Ether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/E 1/1 + 1 % DMEA) aufgereinigt. Es werden 374 mg (1.2 mmol, 81 %) 3',4'-Diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-*d*]benzo[1,2-*f*][1,3]dioxepin **280** als gelbes Öl isoliert. (JHS-588)



$R_F = 0.16$  (PE/EE 1/1 + 1 % DMEA).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.884 (t, 19-H<sub>3</sub>), 1.26-1.40 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>), 1.50-1.57 (m, 15-H<sub>2</sub>), 2.45-2.49 (m, 14-H<sub>2</sub>), 4.200 (br s, NH<sub>2</sub>), 4.450 (br s, NH<sub>2</sub>), 5.391 (s, 13-H<sub>2</sub>), 6.274 (s, 3-H), 7.215 (dd, 9-H), 7.292 ('dt', 11-H), 7.328 ('dt', 10-H), 7.633 (dd, 12-H).

<sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 7.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,12</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 7.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>9,11</sub> = 1.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>10,11</sub> = 1.9 Hz.



**$^{13}\text{C}$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.96 (19-C), 22.13 (18-C), 28.40 (15-C), 28.71 (16-C), 31.04 (14-C), 31.25 (17-C), 102.17 (13-C), 109.55 (3-C), 114.10 (5-C), 121.77 (9-C), 124.79 (11-C), 126.31 (2-C), 128.01 (10-C), 128.56 (12-C), 129.94 (1-C), 131.57 (7-C), 132.11 (6-C), 144.25 (4-C), 152.59 (8-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 312 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 295 (24,  $[\text{M}-\text{NH}_3]^+$ ), 225 (33,  $[\text{M}-\text{NH}_3-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ).

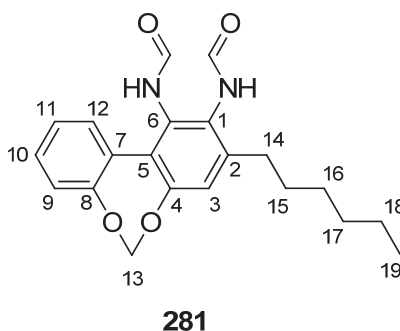
**EI-HRMS**  $[\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2]^+$

ber.: 312.1838

gef.: 312.18137

#### 5.4.9.3 *N,N'*-Bisformyl-3',4'-diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-*d*]benzo[1,2-*f*][1,3]dioxepin **281**

Gemäß AAV 2 werden 354 mg (1.13 mmol, 1 Äq.) 3',4'-Diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-*d*]benzo[1,2-*f*][1,3]dioxepin **280** in 900  $\mu\text{L}$  (10.15 mmol, 9 Äq.) abs. Pyridin und 6 mL abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 400  $\mu\text{L}$  (5.09 mmol, 4.49 Äq.) Essigsäureameisensäureanhydrid **136** für 14 h miteinander umgesetzt. Nach Neutralisation und Extraktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt erneut in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Durch Eintropfen in 70 mL Petrolether und Zentrifugation werden 306 mg (0.83 mmol, 73 %) *N,N'*-Bisformyl-3',4'-diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-*d*]benzo[1,2-*f*][1,3]dioxepin **281** als farbloser Festkörper isoliert. (JHS-589)



$R_f = 0.05$  (PE/EE 1/1 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 118-121.5°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.872 (t, 19-H<sub>3</sub>), 1.20-1.45 (m, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>), 1.45-1.77 (m, 15-H<sub>2</sub>), 2.52-2.68 (m), 2.85-2.95 (m) (Σ 14-H<sub>2</sub>), 5.498 (s), 5.565 (s), 5.575 (s), 5.661 (s), 6.931 (s) (Σ 13-H<sub>2</sub>), 7.10-7.55 (m, 3-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H), 7.619 (d), 7.675 (d), 7.888 (d), 7.973 (d), 8.051 (d), 8.08-8.10 (m), 8.227 (d), 8.25-8.28 (m), 9.10-9.17 (m), 9.264 (s), 9.311 (d), 9.462 (s), 9.644 (s), 9.766 (s), 12.700 (br s) (Σ (CHO)<sub>2</sub>, (NH)<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>NH,CHO[E]</sub> = 11.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>NH,CHO[Z]</sub> = 1.4 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 13.90 (19-C), 21.96 (CH<sub>2</sub>), 22.03 (CH<sub>2</sub>), 28.56 (CH<sub>2</sub>), 28.62 (CH<sub>2</sub>), 29.27 (CH<sub>2</sub>), 29.37 (CH<sub>2</sub>), 29.52 (CH<sub>2</sub>), 30.68 (CH<sub>2</sub>), 31.01 (CH<sub>2</sub>), 31.09 (CH<sub>2</sub>), 31.37 (CH<sub>2</sub>), 101.93 (br), 102.30, 102.38 (Σ 13-C), 115.10 (CH), 120.27 (CH), 120.83 (CH), 120.92 (CH), 121.33 (CH), 121.51 (CH), 123.93 (br CH), 124.78 (CH), 124.85 (CH), 125.02 (CH), 126.73 (C<sub>q</sub>), 127.46 (C<sub>q</sub>), 128.31 (CH), 128.69 (C<sub>q</sub>), 129.08 (CH), 129.22 (CH), 129.29 (CH), 129.40 (C<sub>q</sub>), 129.45 (CH), 130.18 (C<sub>q</sub>), 130.44 (CH), 130.98 (C<sub>q</sub>), 141.14 (C<sub>q</sub>), 141.70 (C<sub>q</sub>), 142.41 (CH), 149.15 (C<sub>q</sub>), 151.19 (C<sub>q</sub>), 151.52 (C<sub>q</sub>), 152.60 (C<sub>q</sub>), 153.09 (C<sub>q</sub>), 153.31 (C<sub>q</sub>), 160.21, 160.38, 160.45, 163.90, 164.23 (Σ CHO).

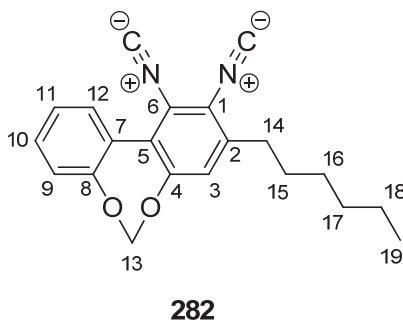
**EI-MS:** m/z (I%) = 368 (3, [M]<sup>+</sup>), 350 (16, [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 322 (40, [M-H<sub>2</sub>O-CO]<sup>+</sup>), 293 (10, [M<sub>322</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>), 279 (16, [M<sub>322</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 265 (21, [M<sub>322</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 252 (100, [M<sub>322</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) (%)	ber.:	C 68.46	H 6.57	N 7.60
	gef.:	C 68.49	H 6.612	N 7.456

#### 5.4.9.4 3,4-Diisocyano-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin **282**

Gemäß *AAV* 3 werden 280 mg (0.76 mmol, 1 Äq.) *N,N'*-Bisformyl-3',4'-diamino-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin **281** mit 215 µL (2.31 mmol, 3.04 Äq.) Phosphoroxychlorid in 1.1 mL (7.83 mmol, 10.3 Äq.) abs. Triethylamin und 6 mL abs. THF für 1 h bei 0°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel (PE pur

nach PE/E 5/1) werden 115 mg (0.35 mmol, 45 %) 3,4-Diisocyano-5'-*n*-hexylbenzo [1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin **282** isoliert. (JHS-590)



$R_F = 0.36$  (PE/E 3/1).

**Smp.:** 47.6-49.6°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.914 (t, 19- $\text{H}_3$ ), 1.30-1.39 (m, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ ), 1.39-1.47 (m, 16- $\text{H}_2$ ), 1.66-1.73 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 2.80-2.84 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 5.608 (s, 13- $\text{H}_2$ ), 7.181 (br s, 3-H), 7.270 (dd, 9-H), 7.403 ('dt', 11-H), 7.491 (ddd, 10-H), 7.778 (dd, 12-H).  
 $^3J_{9,10} = 8.0$  Hz,  $^3J_{10,11} = 7.6$  Hz,  $^3J_{11,12} = 7.7$  Hz,  $^3J_{18,19} = 7.1$  Hz,  $^4J_{9,11} = 1.2$  Hz,  $^4J_{10,12} = 1.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 14.16 (19-C), 22.66 (18-C), 29.07 (16-C), 29.44 (15-C), 31.62 (17-C), 32.84 (14-C), 103.41 (13-C), 121.58 (9-C), 121.88 (br, 1-C), 122.21 (br, 6-C), 123.67 (3-C), 125.92 (11-C), 127.30 (7-C), 128.88 (5-C), 130.09 (12-C), 131.35 (10-C), 141.87 (2-C), 153.28 (4-C), 153.39 (8-C), 173.69 (NC), 174.85 (NC).

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 2959$  (CH), 2930 (CH), 2857 (CH), 2118 (NC), 1603, 1501, 1471, 1418, 1304, 1280 (CO), 1215, 1194 (CO), 1144, 1108, 1056 (CO), 1041, 1011, 956, 794, 763, 740  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 332 (99,  $[\text{M}]^+$ ), 261 (43,  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ ), 247 (30,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ ), 32 (100,  $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ ).

## EI-HRMS [C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

ber.: 332.1525

gef.: 332.15431

## 5.5 Synthese der Initiator-Komplexe

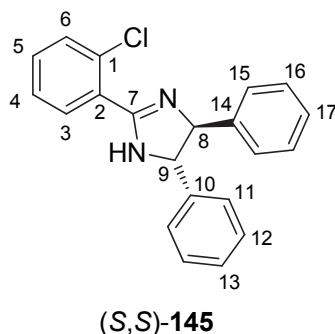
### 5.5.1 Synthese von (4*S*,5*S*)-((*N*-Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)chlor(trimethylphosphan)nickel(II) **103**

#### 5.5.1.1 (4*S*,5*S*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol (*S*,*S*)-**145**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83c]</sup> werden in einem ausgeheizten 2-Halskolben mit Rückflusskühler 10 g (64.28 mmol, 1 Äq.) 2-Chlorbenzamid **143** in 16 mL abs. Toluol suspendiert und mit 9.12 mL (96.41 mmol, 1.5 Äq.) Dimethylsulfat versetzt. Die Suspension wird für 20.5 h auf 90°C erwärmt, wobei sich rasch eine klare, leicht gelbliche Lösung ausbildet. Nach dem Abkühlen auf RT fällt ein farbloser Festkörper aus, der inert abfiltriert und zweimal mit je 50 mL abs. Diethylether gewaschen wird. Anschließend wird im Vakuum getrocknet und 7.8 g eines farblosen Festkörpers isoliert. Dieser wird aufgrund seiner starken hygroskopischen Eigenschaften nicht genauer analysiert, sondern als Rohprodukt direkt weiter umgesetzt. (JHS-349)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83c]</sup> werden in einem ausgeheizten 2-Halskolben mit Rückflusskühler 1.50 g (7.07 mmol, 1 Äq.) (*S,S*)-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan (*S,S*)-**94** und 2.58 g (9.16 mmol, 1.3 Äq., Rohmaterial) Methyl-2-chlorbenzimidatmethylhydrogensulfat **144** in 21 mL abs. Ethanol suspendiert. Nach 1 h Rühren bei RT ist eine leicht trübe Lösung entstanden, die für weitere 4 h unter DC-Kontrolle zum Rückfluss erhitzt wird. Das Lösungsmittel wird dann unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 200 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die organische Phase wird mit 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf Kieselgel immobilisiert. Anschließende Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (PE/EE 5/1 + 1 % DMEA nach PE/EE 1/1 +

1 % DMEA) liefern 2.24 g (6.73 mmol, 95 %) (4*S*,5*S*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol (*S,S*)-**145** als farblosen Festkörper. (JHS-350)



$R_F = 0.51$  (PE/EE 1/1 + 1 % DMEA).

**Smp.:** 152-153°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 4.65 (br s), 4.85 (br s) ( $\Sigma$  8-H, 9-H), 7.25-7.43 (m), 7.43-7.55 (m), 7.57-7.61 (m), 7.72-7.79 (m) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 11-H<sub>2</sub>, 12-H<sub>2</sub>, 13-H, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H), *NH* nicht beobachtet.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 69.47 (CH), 80.04 (CH), 126.39 (br, CH), 127.10 (CH), 128.55 (CH), 129.93 (CH), 130.87 (CH), 131.12 (CH), 131.43 (C<sub>q</sub>), 131.59 (C<sub>q</sub>), 144.32 (C<sub>q</sub>), 161.65 (C<sub>q</sub>).

**EI-MS:**  $m/z$  (I%) = 332/334 (14, [M]<sup>+</sup>), 227/229 (100, [M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHNH]<sup>+</sup>), 192 (14, [M<sub>227/229</sub>-Cl]<sup>+</sup>).

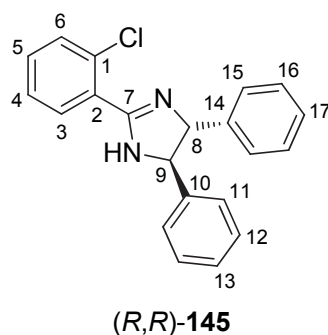
$[\alpha]_D^{20} = -60.6$  (c = 1, CHCl<sub>3</sub>).

**EA** (C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>) (%)

ber.:	C 75.78	H 5.15	N 8.42
gef.:	C 75.58	H 5.276	N 8.370

#### 5.5.1.2 (4*R*,5*R*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol (*R,R*)-**145**

Gemäß dem in Kapitel 5.5.1.2 beschriebenen Vorgehen wird aus 1.50 g (7.07 mmol, 1 Äq.) (*R,R*)-1,2-Diphenyl-1,2-diaminoethan (*R,R*)-**94** und 2.70 g (9.58 mmol, 1.36 Äq., Rohmaterial) Methyl-2-chlorbenzimidatmethylhydrogensulfat **144** 2.26 g (6.79 mmol, 96 %) (*4R,5R*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1H-imidazol (*R,R*)-**145** als farbloser Festkörper erhalten. Die physikalischen Daten entsprechen – bis auf den Drehwert – denen des (*S,S*)-Derivates. (JHS-351)



$[\alpha]_D^{20} = + 60.8$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

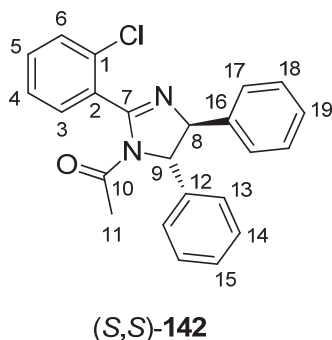
<b>EA</b> ( $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ ) (%)	ber.:	C 75.78	H 5.15	N 8.42
	gef.:	C 75.68	H 5.12	N 8.439

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.4.

### 5.5.1.3 (*4S,5S*)-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol (*S,S*)-**142**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83c]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 1.00 g (3.00 mmol, 1 Äq.) (*4S,5S*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1H-imidazol (*S,S*)-**145** in 30 mL abs. THF vorgelegt. Anschließend werden 510  $\mu\text{L}$  (3.63 mmol, 1.21 Äq.) abs. Triethylamin und tropfenweise 400  $\mu\text{L}$  (4.26 mmol, 1.42 Äq.) destilliertes Essigsäureanhydrid zugesetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und nach Kontrolle des vollständigen Umsatzes mittels DC wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel (PE pur nach PE/EE 3/1) gereinigt, wobei 943 mg (2.52 mmol, 83 %) (*4S,5S*)-1-Acetyl-2-(2-

chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol (*S,S*)-**142** als farbloser Schaum erhalten werden. (JHS-352)



$R_F = 0.54$  (PE/EE 1/1).

**Smp.:** 88.5-90°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.738 (s, 11- $\text{H}_3$ ), 5.044 (d), 5.282 (d) ( $\Sigma$  8-H, 9-H), 7.32-7.68 (m), 7.688 (dd) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 13- $\text{H}_2$ , 14- $\text{H}_2$ , 15-H, 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ , 19-H).

$^3J_{8,9} = 5.0$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 23.71 (11-C), 69.35, 78.01 ( $\Sigma$  8-C, 9-C), 125.72 (CH), 126.50 (CH), 127.08 (CH), 127.71 (CH), 127.89 (CH), 128.77 (CH), 129.13 (CH), 129.21 (CH), 130.46 (br, CH), 130.96 (CH), 131.45 ( $\text{C}_q$ ), 132.61 (br,  $\text{C}_q$ ), 141.71 ( $\text{C}_q$ ), 142.21 ( $\text{C}_q$ ), 156.28 ( $\text{C}_q$ ), 167.18 ( $\text{C}_q$ ).

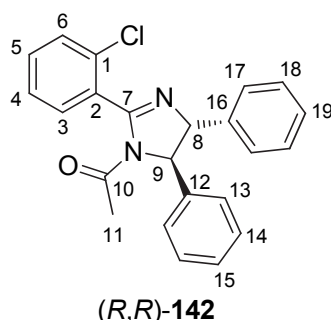
**EI-MS:**  $m/z$  ( $I\%$ ) = 374 (<1,  $[\text{M}]^+$ ), 339 (26,  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 227/229 (100,  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNAc}]^+$ ), 91 (36,  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ).

$[\alpha]_D^{20} = -77.2$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$t_R = 13.9$  min (Chiracel-OD, Hexan/*i*PrOH 97/3).

#### 5.5.1.4 (4*R*,5*R*)-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol (*R,R*)-**142**

Gemäß dem in Kapitel 5.5.1.3 beschriebenen Vorgehen wird aus 1.00 g (3.00 mmol, 1 Äq.) (4*S*,5*S*)-2-(2-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol (*R,R*)-**145** und 380 µL (4.05 mmol, 1.35 Äq.) destilliertem Essigsäureanhydrid 987 mg (2.63 mmol, 87 %) (4*R*,5*R*)-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol (*R,R*)-**142** als farbloser Schaum erhalten. Die physikalischen Daten entsprechen – bis auf den Drehwert – denen des (*S,S*)-Derivates. (JHS-353)



$[\alpha]_D^{20} = +77.6$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

$t_R = 16.8$  min (Chiracel-OD, Hexan/*i*PrOH 97/3).

EA ( $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}$ ) (%)	ber.:	C 73.69	H 5.11	N 7.47
	gef.:	C 73.76	H 5.196	N 7.180

#### 5.5.1.5 [3-(2-[(4*S*,5*S*)-*N*-Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl)-5,8-bis(*p*-tolyl)chinoxalin-2-yl]chlor(trimethylphosphan)nickel(II) (*S,S*)-**103**

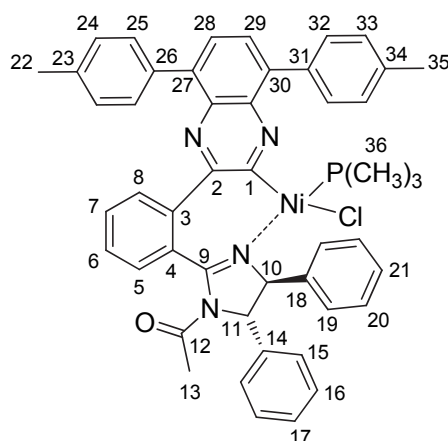
In Anlehnung an die Literatur<sup>[89]</sup> werden in einen ausgeheizten Schlenkkolben mit Rührfisch 172 mg (0.63 mmol, 1 Äq.) Biscyclooctadiennickel(0) in einer Glovebox eingewogen und der Schlenkkolben aus der Glovebox entnommen. Der Nickelkomplex wird in 8 mL entgastem abs. THF suspendiert und mit 1.5 mL (1 mmol/mL, 1.5 mmol, 2.4 Äq.) Trimethylphosphan in THF versetzt und für 10 min gerührt. Dabei entsteht eine gelbe Lösung. Im Argongegenstrom werden dann 200 mg (0.53 mmol, 0.85 Äq.) (4*S*,5*S*)-1-Acetyl-2-(2-chlorphenyl)-4,5-dihydro-



---

4,5-diphenylimidazol (*S,S*)-**142** zugegeben und die sich langsam blutrot färbende Lösung für 2.5 h bei RT gerührt. Nachdem DC-Kontrolle vollständigen Umsatz bezüglich des Arylchlorids indiziert, werden mittels einer Spritze und unter Kühlung mit einem Wasserbad 327 mg (1.06 mmol, 1.7 Äq.) 3,6-Bis(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **95** gelöst in 3 mL abs. und entgastem THF hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird unter DC-Kontrolle für weitere 2 h gerührt und danach alle flüchtigen Bestandteile an der Schlenkline durch Umkondensieren entfernt. Der Rückstand wird mit Argon begast und bis zur Chromatographie an Kieselgel im Gefrierschrank bei -28°C gelagert. Für die Chromatographie an Kieselgel werden die verwendeten Laufmittel Petrolether und Diethylether durch 30-minütige Behandlung im Ultraschallbad und 30-minütiges Einleiten von N<sub>2</sub> entgast. Zur Erzeugung des für die Flashchromatographie nötigen Überdruckes wird Stickstoff der Qualität 5.0 eingesetzt. Nach Reinigung des Rohproduktes an Kieselgel (PE pur nach PE/E 1/2) werden 288 mg (0.35 mmol, 56 %) eines bräunlichen Festkörpers isoliert, dessen NMR-spektroskopische Daten mit denen für [3-(2-[(4*S*,5*S*)-*N*-Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl)-5,8-bis(*p*-tolyl)chinoxalin-2-yl]chlor(trimethylphosphan)-nickel(II) (*S,S*)-**103** in der Literatur berichteten Werten übereinstimmt. Allerdings ist der Komplex nicht ganz sauber. (JHS-363)

*Hinweis: Der Komplex (S,S)-103 ist in Lösung recht empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen. Insbesondere Sauerstoff kann den PMe<sub>3</sub> – Liganden oxidieren, wodurch sich der Komplex zersetzt. Lösungen des Komplexes (S,S)-103 weisen an der Luft schnell Eintrübung auf und der resultierende braun-schwarze Teer ist in organischen Lösungsmitteln nur schlecht löslich. Im Festkörper scheint der Komplex (S,S)-103 recht stabil gegenüber der Umgebung zu sein.*



(*S,S*)-**103**

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.498 (d, 36-H<sub>9</sub>), 1.239 (s), 2.177 (s) ( $\Sigma$  22-H<sub>3</sub>, 35-H<sub>3</sub>), 2.337 (s, 13-H<sub>3</sub>), 5.242 (d), 6.286 (d) ( $\Sigma$  10-H, 11-H), 6.74-6.77 (m), 6.78-6.83 (m), 6.90-6.96 (m), 6.99-7.13 (m), 7.17-7.25 (m), 7.50-7.53 (m), 7.646 (d), 7.708 (d), 7.75-7.79 (m), 7.83-7.86 (m) ( $\Sigma$  5-H, 6-H, 7-H, 8-H, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 28-H, 29-H, 32-H<sub>2</sub>, 33-H<sub>2</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202 MHz)  $\delta$  (ppm) = -8.303 (s), -5.749 (s, dominierendes Signal), 0.197 (s).

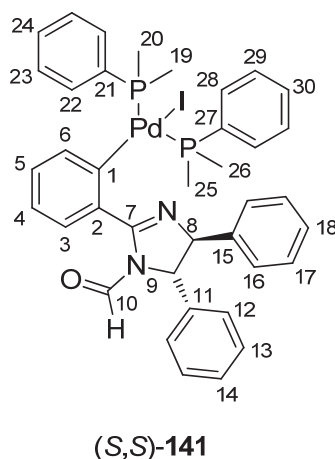
[Lit.:<sup>[89]</sup> **<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.57 (d, H<sub>9</sub>), 1.22 (s, H<sub>3</sub>), 2.18 (s, H<sub>3</sub>), 2.34 (s, H<sub>3</sub>), 5.24 (d, H), 6.29 (d, H), 6.73-7.87 (m, H<sub>24</sub>).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202 MHz)  $\delta$  (ppm) = -3.75.]

### 5.5.2 2-[(4*S*,5*S*)-*N*-Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl-iodobis(dimethylphenylphosphan)palladium(II) (4*S*,5*S*)-**141**

Nach Literaturvorschrift<sup>[83c]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 90.7 mg (0.43 mmol, 1 Äq.) Allylcyclopentadienylpalladium(II) in 9 mL trockenen und entgastem THF unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt, mit 185  $\mu$ L Dimethylphenylphosphan versetzt und für 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 171 mg (0.38 mmol, 0.89 Äq.) (4*S*,5*S*)-1-Formyl-2-(2-iodphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydroimidazol (4*S*,5*S*)-**140** zugegeben und der Lösung das Auftauen auf

Raumtemperatur ermöglicht. Ein separat ausgeheiztes Y-Stück mit Ar-Ballon wird aufgesetzt und die Lösung für 3 h auf 50°C erwärmt. Nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle des Reaktionsfortschrittes wird *kein* 3,6-Bis(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid zugesetzt, sondern das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 3/1 nach PE/EE 1/1) werden 269 mg (0.32 mmol, 75 %) 2-[(4*S*,5*S*)-*N*-Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl]-phenyl-iodbis(dimethylphenylphosphan)-palladium(II) (4*S*,5*S*)-**141** als gelb-oranger Schaum isoliert. (JHS-584)



$R_F = 0.27$  (PE/E 1/1).

**Smp.:** 81-83°C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.182 (d, 19- $\text{H}_3$ ), 1.541 (d, 25- $\text{H}_3$ ), 1.682 (d, 26- $\text{H}_3$ ), 1.905 (d, 20- $\text{H}_3$ ), 5.074 (d, 9-H), 5.330 (d, 8-H), 7.004 (t), 7.101 (t), 7.132 (t), 7.235 (t), 7.26-7.50 (m), 7.60-7.65 (m), 7.666 (d) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 5-H, 6-H, 12- $\text{H}_2$ , 13- $\text{H}_2$ , 14-H, 16- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ , 18-H, 22- $\text{H}_2$ , 23- $\text{H}_2$ , 24-H, 28- $\text{H}_2$ , 29- $\text{H}_2$ , 30-H), 8.284 (s, 10-H).

$^2J_{19,P} = 8.2$  Hz,  $^2J_{20,P} = 8.2$  Hz,  $^2J_{25,P} = 7.9$  Hz,  $^2J_{26,P} = 7.9$  Hz,  $^3J_{8,9} = 4.7$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm) = 13.55 (d, 26.9 Hz, 19-C), 16.19 (d, 27.2 Hz, 26-C), 16.64-17.19 (m, 20-C, 25-C), 66.652 (9-C), 77.999 (8-C), 123.11 (CH), 126.36 (CH), 126.65 (CH), 127.63 (CH), 128.04 (d, CH), 128.16 (CH), 128.40 (d, CH), 129.18 (CH), 129.38 (CH), 129.47 (CH), 129.71 (CH), 129.84 (CH), 130.98 (d, CH), 131.70 (d, CH), 134.88 (br  $\text{C}_q$ ), 135.88 (br  $\text{C}_q$ ), 136.18 (br  $\text{C}_q$ ), 137.67 (CH), 141.50 ( $\text{C}_q$ ), 141.92 ( $\text{C}_q$ ), 159.29 (10-C), 160.13 ( $\text{C}_q$ ), 162.21 ( $\text{C}_q$ ).

<sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz) δ (ppm) = -12.28 (d, AB), - 7.51 (d, AB), 34.4 (s, OPhMe<sub>2</sub>)

<sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 460 Hz.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3051 (CH), 2907 (CHO), 1686, 1624, 1435, 1314, 1022, 947, 906, 737, 694 cm<sup>-1</sup>.

ESI-MS: m/z (I %) = 569 (100, [M-I-PPhMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 325 (13, [M<sub>569</sub>-Pd-PPhMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 297 (8, [M<sub>357</sub>-CO]<sup>+</sup>).

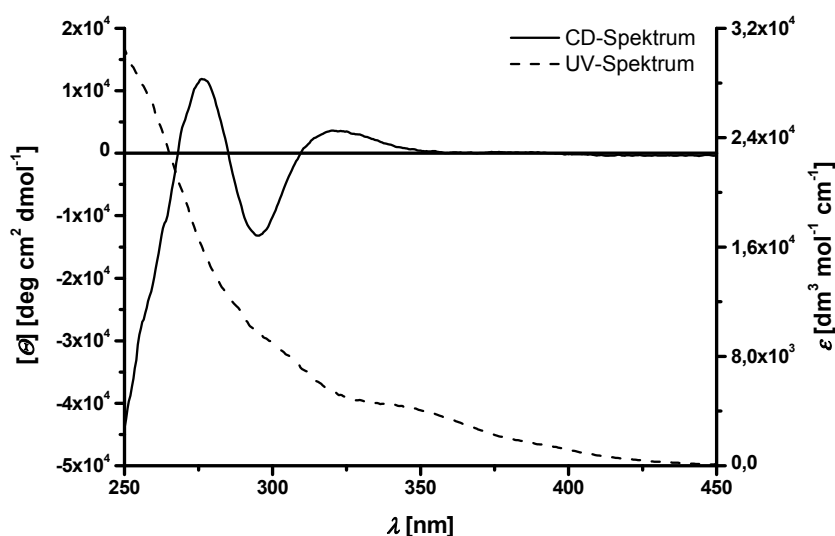


Abbildung 5-1: CD- und UV-Spektrum des Initiators (S,S)-**141** (4.88 mg/100mL MTBE).

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 1 in CHCl <sub>3</sub>	+9.5	+9.9	+10.8	+20.5	n.b.

EI-HRMS (angegeben für das Fragmentation [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>IPd]<sup>+</sup> aufgrund der Fragmentierung von C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O aus C<sub>38</sub>H<sub>39</sub>IN<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Pd)

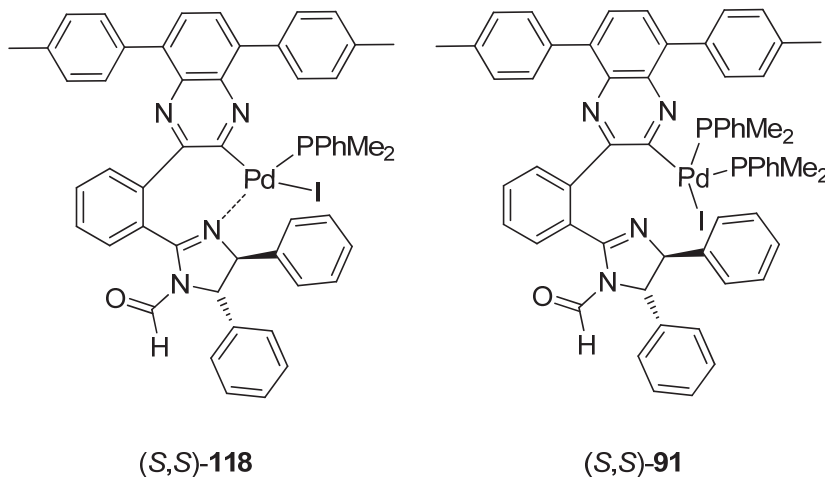
ber.: 508.9276

gef.: 508.93208

EI-MS/MS:<sup>a</sup> m/z (I%) = 835.0708 (20, [M]<sup>+</sup>), 508.9303 (100, [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>IPd]<sup>+</sup>).

<sup>a</sup> Diese Messung wurde bei der Bruker Daltonics GmbH in Bremen durchgeführt und das Ergebnis freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Durch MS/MS-Technik konnte die Fragmentierung von M<sup>+</sup> zu dem Fragmentation m/z 508.9303 [C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>P<sub>2</sub>IPd]<sup>+</sup> beobachtet werden. Die Hochauflösung bestätigte jeweils die Summenformel für die beobachteten Ionen.

**5.5.3 (4*S*,5*S*)-((*N*-Formyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)iod(dimethylphenylphosphan)palladium (*S,S*)-118/(*S,S*)-91 und (4*S*,5*S*)-((*N*-Acetyl-4,5-dihydro-4,5-diphenylimidazol-2-yl)phen-1-yl)iod(dimethylphenylphosphan)palladium (*S,S*)-101**



Der Initiator (*S,S*)IQPdI(PPhMe<sub>2</sub>)<sub>n</sub> wurde nach Literaturvorschrift<sup>[83c]</sup> hergestellt und wurde als Gemisch des Mono- **118** und Diphosphankomplexes **91**<sup>[58a, 109]</sup> nach Chromatographie an Kieselgel isoliert. Lediglich geringen Mengen an Monophosphankomplex **118** konnten chromatographisch separiert werden. Während dieser Arbeit wurden zwei Chargen dieses Initiatorgemisches verwendet:

- (*S,S*)-**118**/(*S,S*)-**91** = 15/85<sup>[58a]</sup>
- (*S,S*)-**118**/(*S,S*)-**91** = 31/69<sup>[203]</sup>.

Zu Vergleichszwecken mit den dargestellten Polymeren sind die UV- und CD-Spektren der zu Polymerisation verwendeten Pd-Komplexe dieses Typus im Folgenden abgebildet.

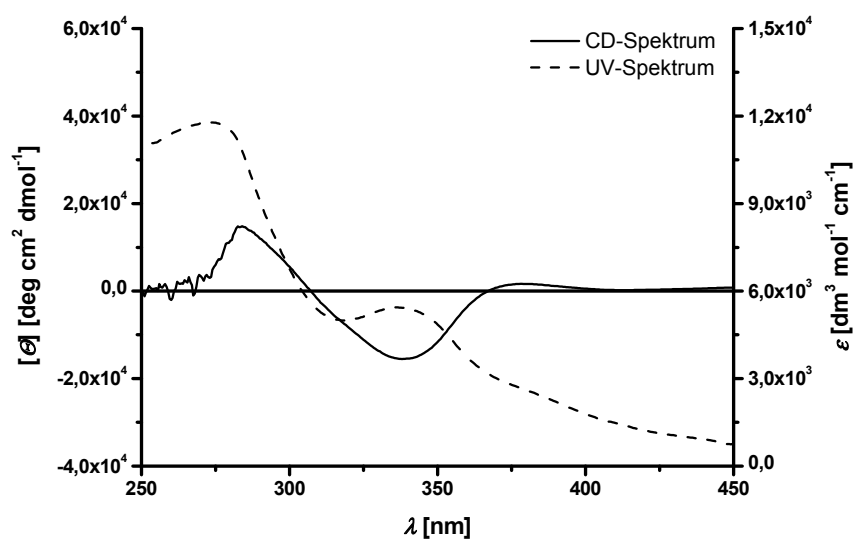


Abbildung 5-2: CD- und UV-Spektrum der ersten Charge (S,S)-118/(S,S)-91 (15/85; 10 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ).

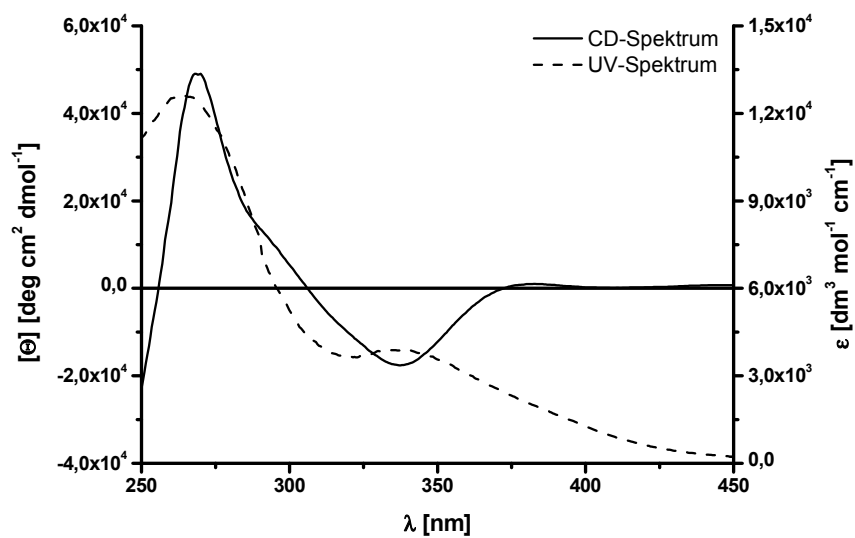


Abbildung 5-3: CD- und UV-Spektrum der zweiten Charge (S,S)-118/(S,S)-91 (31/69; 4.41 mg/100 mL MTBE).

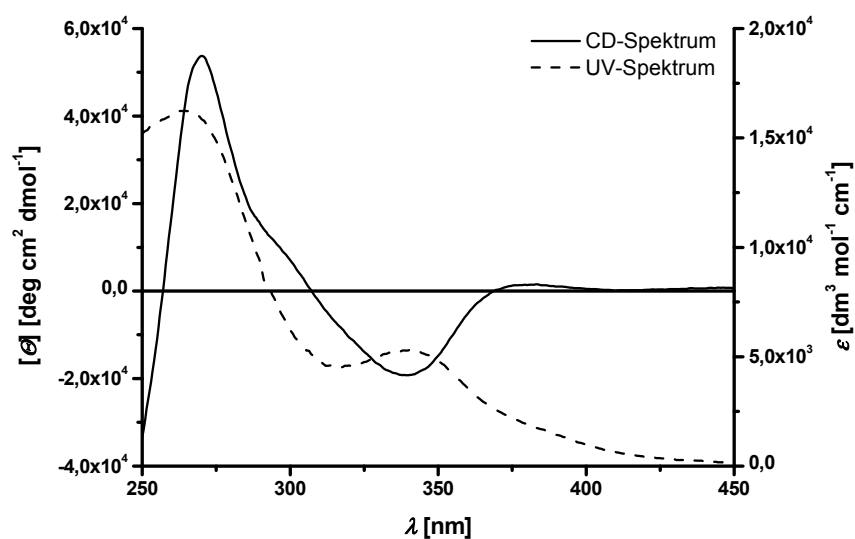
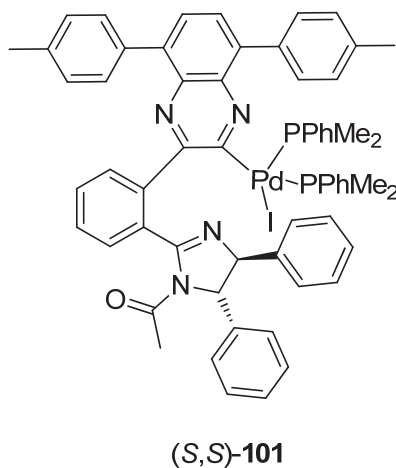


Abbildung 5-4: CD- und UV-Spektrum des Monophosphankomplexes (S,S)-**118** (2.05 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>).



Der Initiator (S,S)-**101** wurde ebenfalls nach Literaturvorschrift<sup>[83c]</sup> synthetisiert und als 1:1-Gemisch<sup>[203]</sup> des korrespondierenden Mono- und Diphosphankomplexes isoliert. Suginome et al. setzen in einer Publikation gezielt 0.5 Äq. zu dem Monophosphankomplex zu, um maximale Gangselektivität bei der Polymerisation zu erreichen.<sup>[91c]</sup> Deshalb wurde das erhaltene Gemisch stets als solches eingesetzt.

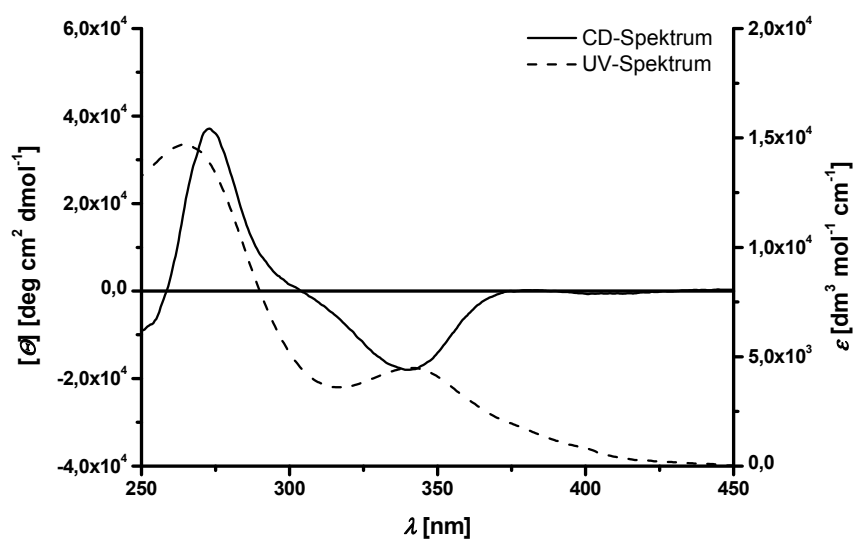


Abbildung 5-5: CD- und UV-Spektrum des Initiators (S,S)-**101** (2.05 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ).



---

## 5.6 Polymerisation zu Poly(chinoxalin-2,3-diyl)en

### 5.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Diisocyanidmonomeren mit einem Pd-basierten Initiator (AAV 4)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[83c]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben der Pd-basierte Initiator als Feststoff unter Argonatmosphäre vorgelegt. Bei Polymerisationen *ohne* Phosphanzusatz wird der Initiator direkt in dem für die Polymerisation verwendeten Volumen an trockenen und entgasten THF gelöst. Für die Durchführung von Polymerisationen *mit* Phosphanzusatz wird soviel Dimethylphenylphosphan **308** als Lösung in trockenen und entgastem THF zugesetzt, sodass theoretisch ausschließlich der Diphosphan-Initiator vorliegt. Die Lösung wird in diesem Fall dann für 10 min bei RT gerührt und anschließend auf das für die Polymerisation benötigte Volumen an THF aufgefüllt, wobei eine Konzentration des Monomers zwischen 20 – 50 mL/mmol eingestellt wird. Feste Diisocyanidmonomere werden in den entsprechend angegebenen Äquivalenten direkt zur Lösung zugesetzt. Flüssige Diisocyanidmonomere werden als Lösung in trockenen und entgastem THF zugesetzt. Die Polymerisationsexperimente werden bei RT gerührt oder, wenn angegeben, unter Mikrowelleneinstrahlung<sup>[93]</sup> bei konstant 60°C (variable Einstrahlleistung) durchgeführt. Der Reaktionsfortschritt während der angegebenen Zeit wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Zur Beendigung des Experimentes wird ein Überschuß Natriumborhydrid zugesetzt und die Suspension für mindestens 1 h bei RT gerührt. Überschüssiges Natriumborhydrid wird dann durch Zugabe von Wasser zerstört und das Lösungsmittel THF am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform wird die organische Phase nacheinander mit einer 0.01 N wässrigen Lösung von Natrium-*N,N*-diethyldithiocarbamat und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird dann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Für den Fall einer erfolgreichen Polymerisation wird das Polymer durch Ausfällen aus dem angegebenen Lösungsmittel und Zentrifugation oder durch präparative GPC isoliert. Um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen, wird das so erhaltene Polymer durch Lyophilisation aus Benzol getrocknet.

Abweichungen von dieser Vorschrift sind explizit in den einzelnen Experimenten beschrieben.

#### 5.6.1.1 Polymerisation von 5,6-Bis(*n*-propoxymethyl)-3,6-bismethyl-1,2-phenylendiisocyanid **92**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 14 mg (12.5  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 1.71 g (1.92  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 38 mg (126.5  $\mu\text{mol}$ , 10 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 5 mL THF für 16 h bei RT miteinander umgesetzt. Anschließend werden 113 mg (376.2  $\mu\text{mol}$ , 30 Äq.) Monomer **92** hinzugegeben und für 1 h unter Mikrowelleneinstrahlung gerührt. Nach Zugabe von 49 mg (1.30 mmol, 104 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Chloroform aus 150 mL MeOH werden 62 mg (39 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-264)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 21000$  g/mol;  $M_w = 24400$  g/mol;  $M_p = 20700$  g/mol; PDI = 1.16.

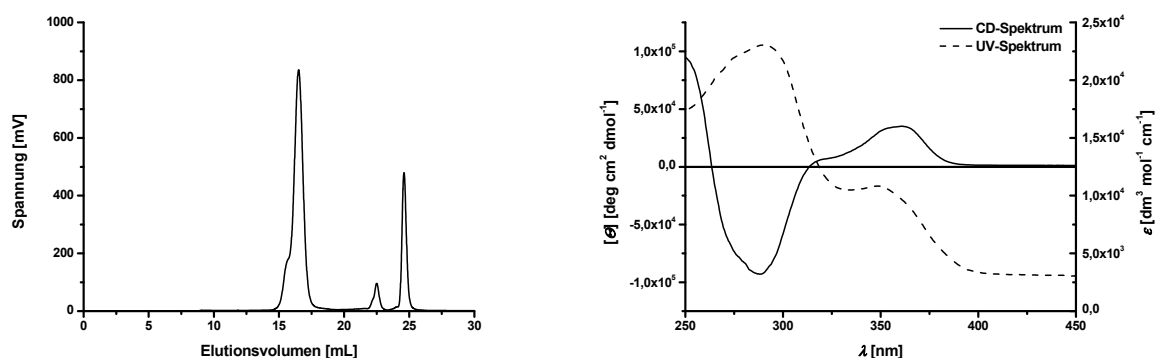


Abbildung 5-6: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 10/30/1$ ).

Nach *AAV 4* werden 5.0 mg (4.97  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118** und 61.2 mg (203.7  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 9 mL THF für 16 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 19 mg (0.5 mmol, 102 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 80 mL MeOH werden 37 mg (57 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-278)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 36100$  g/mol;  $M_w = 52400$  g/mol;  $M_p = 56100$  g/mol; PDI = 1.45.

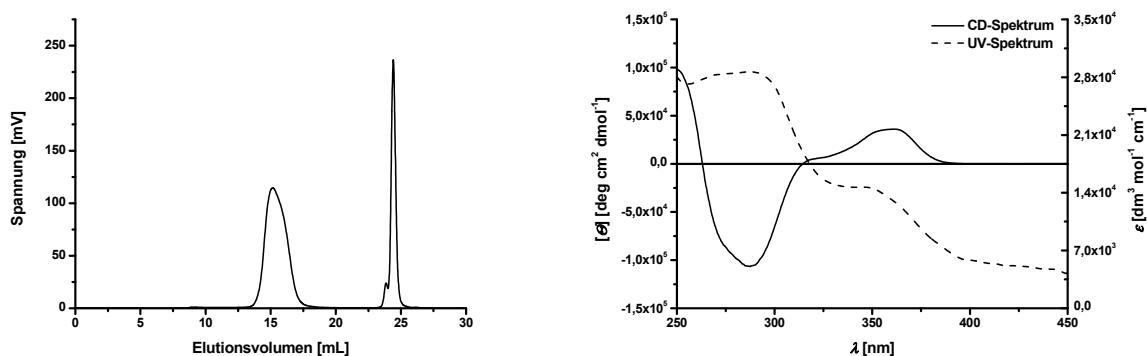


Abbildung 5-7: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden 4.1 mg (4.91  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **141** und 350  $\mu$ L (5.6  $\mu$ mol, 16  $\mu$ mol/mL, 1.15 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 9 mL THF für 90 min bei RT miteinander umgesetzt. Anschließend werden 59 mg (196.4  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **92** hinzugegeben und für 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 19 mg (0.5 mmol, 102 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 80 mL MeOH werden 50 mg (80 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-280)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 28800$  g/mol;  $M_w = 38000$  g/mol;  $M_p = 35200$  g/mol; PDI = 1.31.

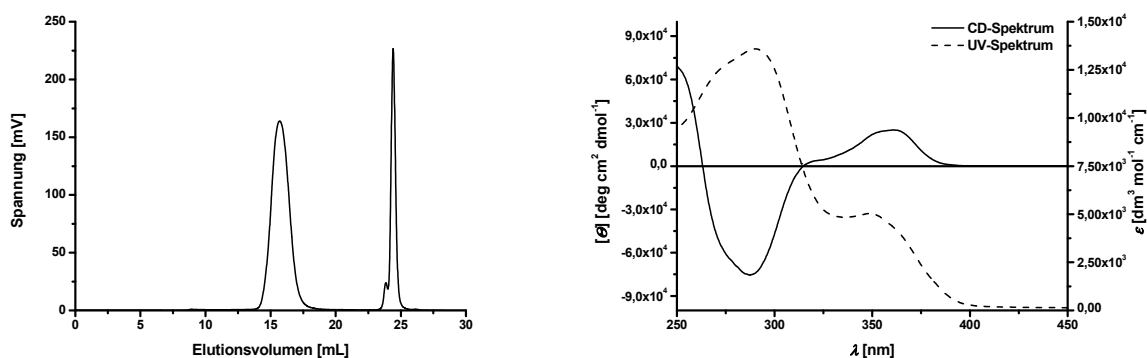


Abbildung 5-8: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5 mg (4.97  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118**, 1.0 mL (4.97  $\mu$ mol, 4.97  $\mu$ mol/mL, 1 Äq.) Dimethylphenylphosphan **308** in THF (freigesetzt aus Dimethylphenylphosphoniumtetrafluoroborat **313** und Natriumhydrid (1/1) in einem

separaten Schlenkkolben) und 60 mg (199.7  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 9 mL THF für 45 h bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 25 mg (0.66 mmol, 132 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 80 mL MeOH werden 20 mg (31 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-318)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 12200 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 18100 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 14500 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.48.

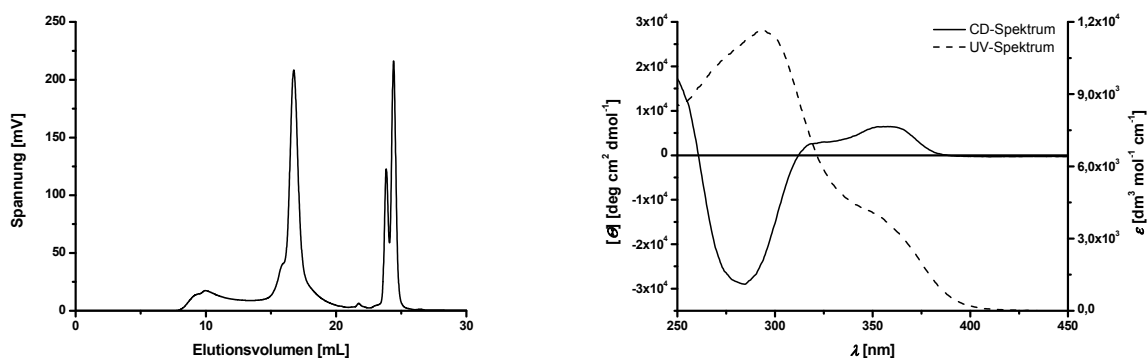


Abbildung 5-9: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **141/118/91** (35/19/46), 250  $\mu\text{L}$  (1.81  $\mu\text{mol}$ , 1  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 1.0 mL (146.5  $\mu\text{mol}$ , 44 mg/mL, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 4.7 mL THF für 38 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 13.2 mg (0.35 mmol, 104 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 30.5 mg (64 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-331)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 9800 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 11200 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 11200 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.14.

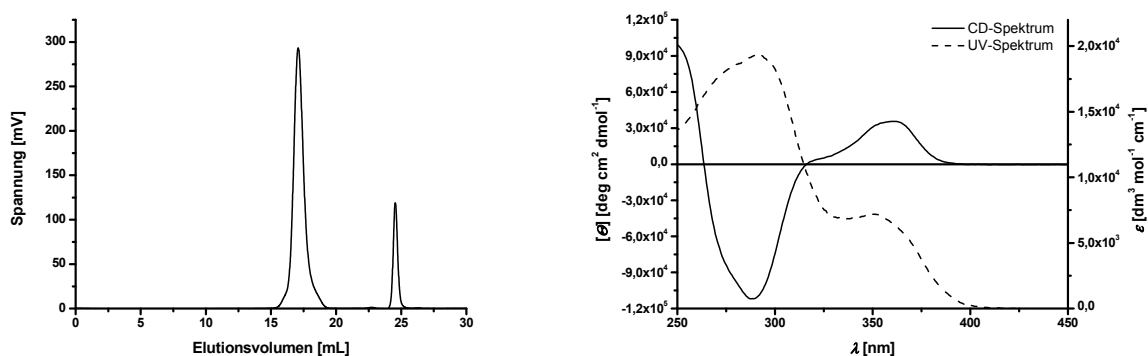


Abbildung 5-10: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.58 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 155  $\mu\text{L}$  (1.12  $\mu\text{mol}$ , 1  $\mu\text{l/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 1.0 mL (146.5  $\mu\text{mol}$ , 44 mg/mL, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 4.7 mL THF für 38 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 13.2 mg (0.35 mmol, 104 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 34 mg (71 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-332) GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 9200 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 11100 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 10700 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.19.

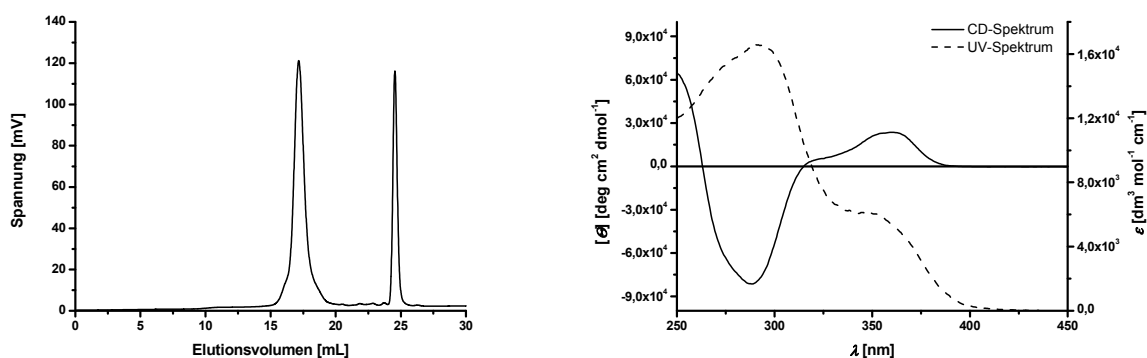


Abbildung 5-11: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.89 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69) und 41.3 mg (137.5  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 6 mL THF für 17 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 15 mg (0.40 mmol, 111 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 44 mg (94 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-345) GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 9300 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 10600 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 10300 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.13.

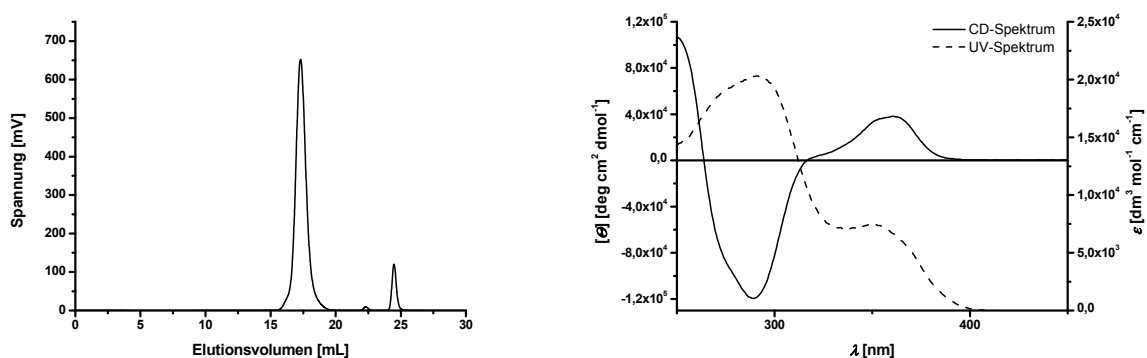


Abbildung 5-12: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.35 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.6  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 100  $\mu$ L (1.30  $\mu$ mol, 1.85  $\mu$ L/mL) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 41.3 mg (137.5  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 6 mL THF für 17 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 15 mg (0.40 mmol, 111 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 44.9 mg (quant.) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-346)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 10000$  g/mol;  $M_w = 11400$  g/mol;  $M_p = 11200$  g/mol; PDI = 1.13.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.49 in $\text{CHCl}_3$	+201.4	+214.8	+264.4	+818.1 <sup>[a]</sup>	n.b.
[a] Transmission zw. 30 – 40 %, schwankender Wert.					

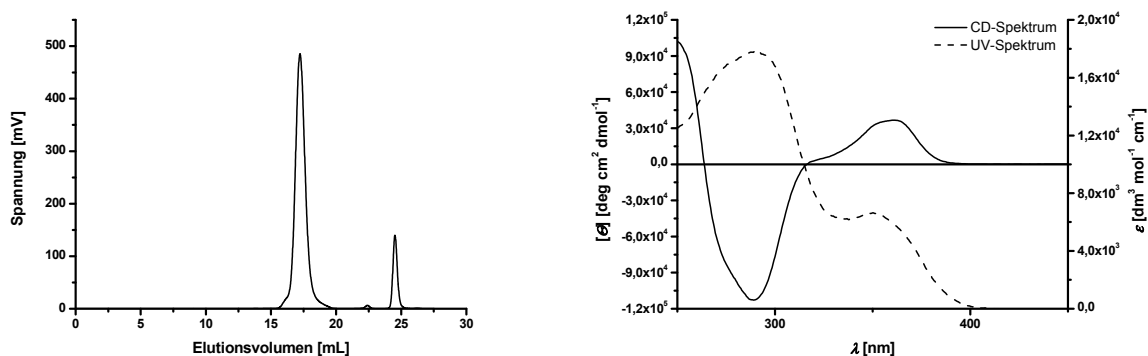


Abbildung 5-13: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.01 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.6  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 1 mL Dimethylphenylphosphan **308** in THF (erzeugt in einem separaten Schlenkkolben durch einstündiges Rühren von 2.9 mg Dimethylphenylphosphoniumtetrafluoroborat **313** und 8.4 mg  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  in 10 mL THF) und 41.3 mg (137.5  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 6 mL THF für 21 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 15 mg (0.40 mmol, 111 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 31 mg (65 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-347)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 9700$  g/mol;  $M_w = 11000$  g/mol;  $M_p = 10600$  g/mol; PDI = 1.11.

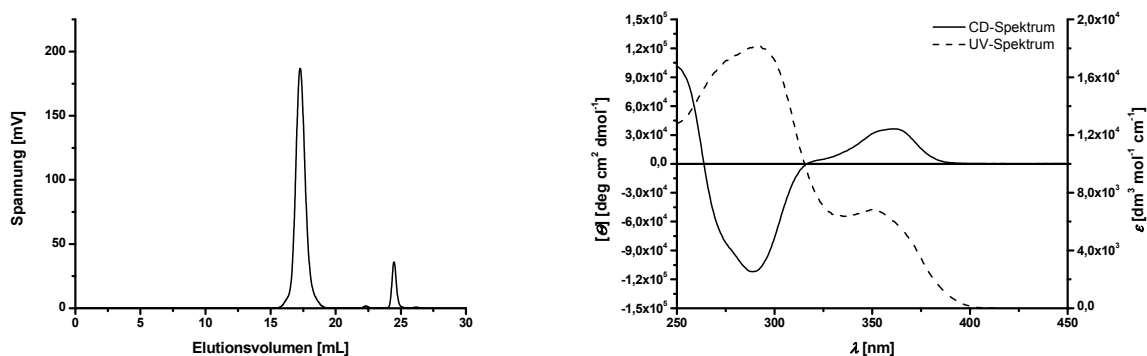


Abbildung 5-14: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.03 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.98  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118** und 47.8 mg (159.1  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 9 mL THF für 17 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 15 mg (0.40 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 47 mg (quant.) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-348) **GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 11800$  g/mol;  $M_w = 14900$  g/mol;  $M_p = 15200$  g/mol; PDI = 1.26.

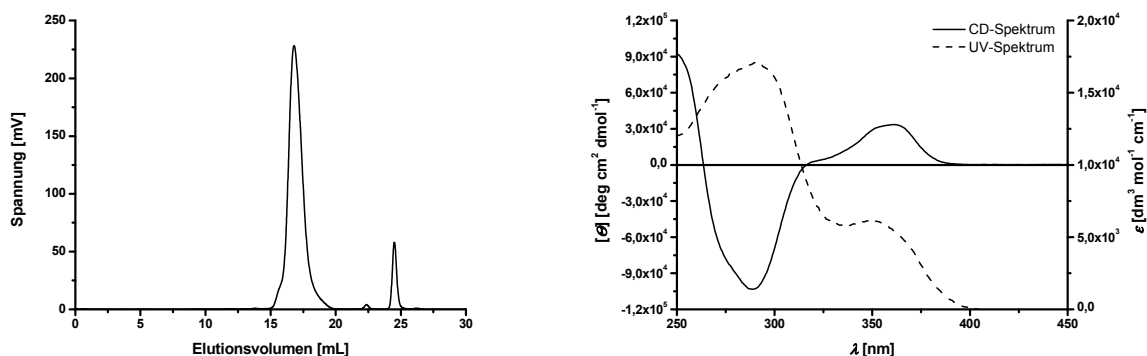


Abbildung 5-15: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.64 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.98  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118**, 570  $\mu$ L (4  $\mu$ mol, 1  $\mu$ L/mL, 1 Äq.) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 48 mg (159.8  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 7 mL THF für 17 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe

von 15 mg (0.40 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 40.8 mg (74 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-354)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 14800$  g/mol;  $M_w = 16000$  g/mol;  $M_p = 16400$  g/mol; PDI = 1.08.

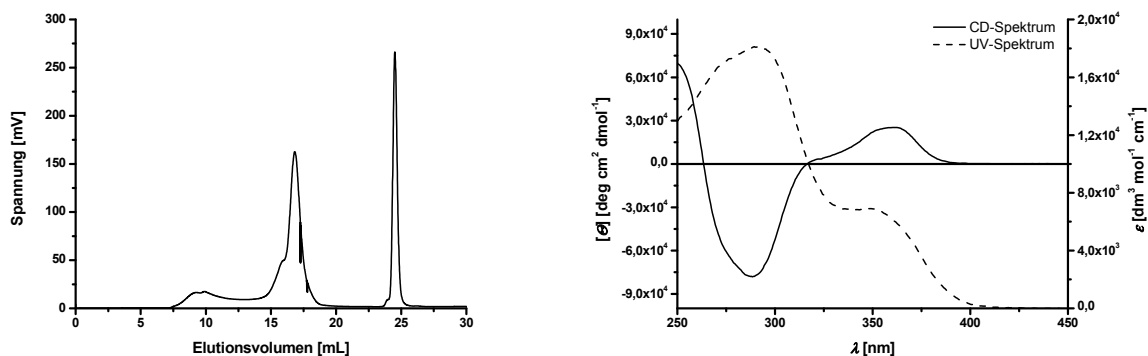


Abbildung 5-16: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.21 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (4.79  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **141** und 1.5 mg (4.86  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 8.4 mL THF für 1 h bei RT miteinander umgesetzt. Anschließend werden 57.5 mg (191.4  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** hinzugegeben und für 17 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 13 mg (0.34 mmol, 71 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 42.4 mg (70 %) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-355)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 16900$  g/mol;  $M_w = 19400$  g/mol;  $M_p = 17900$  g/mol; PDI = 1.14.

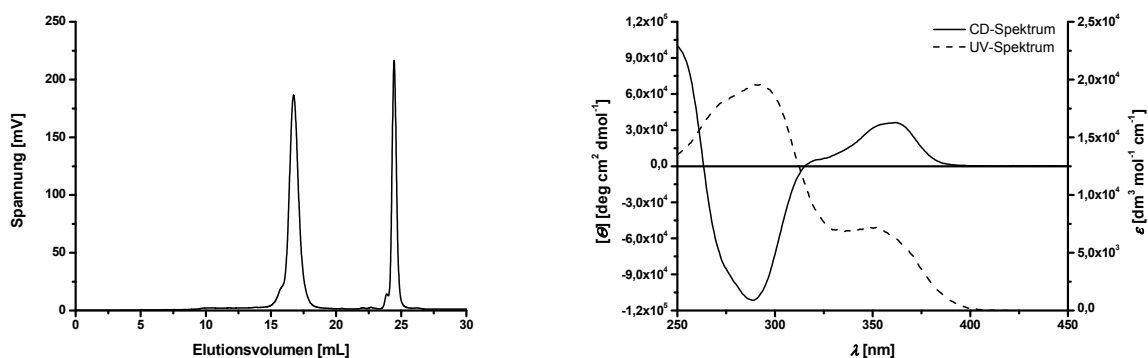


Abbildung 5-17: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.45 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).



Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.44  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 185  $\mu\text{L}$  (1.30  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 41.3 mg (137.5  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 6 mL THF für 1 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 13 mg (0.34 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 44 mg (quant.) poly-**92** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-357)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 19200$  g/mol;  $M_w = 39600$  g/mol;  $M_p = 23700$  g/mol; PDI = 2.05.

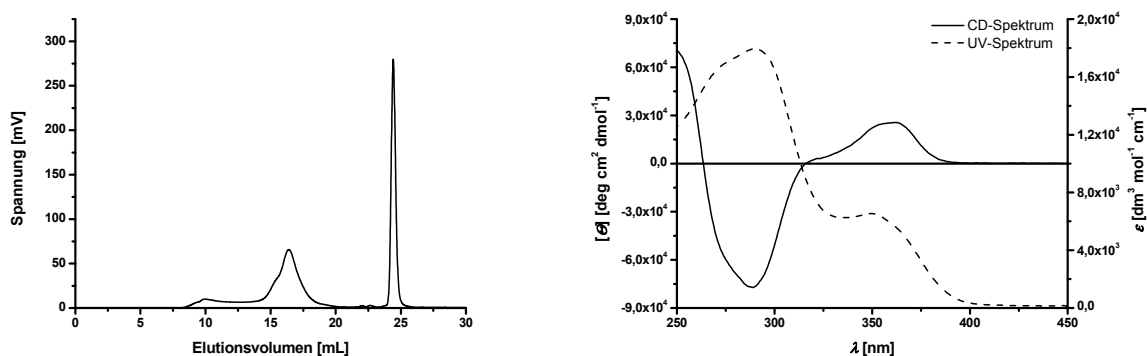


Abbildung 5-18: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.42 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**92** ( $M/I = 40/1$ ).

#### 5.6.1.2 Polymerisation von 3,6-Bis(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **95**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.9 mg (5.27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85) mit 4.4 g (0.79  $\mu\text{mol}$ ,  $7.91 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 48.7 mg (160  $\mu\text{mol}$ , 30 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 5 mL THF für 5 d bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung beobachten. Nach Zugabe von 19 mg (0.50 mmol, 94 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 100 mL MeOH werden 61 mg (quant.) poly-**95** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-129)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 5600$  g/mol;  $M_w = 7000$  g/mol;  $M_p = 7300$  g/mol; PDI = 1.25.

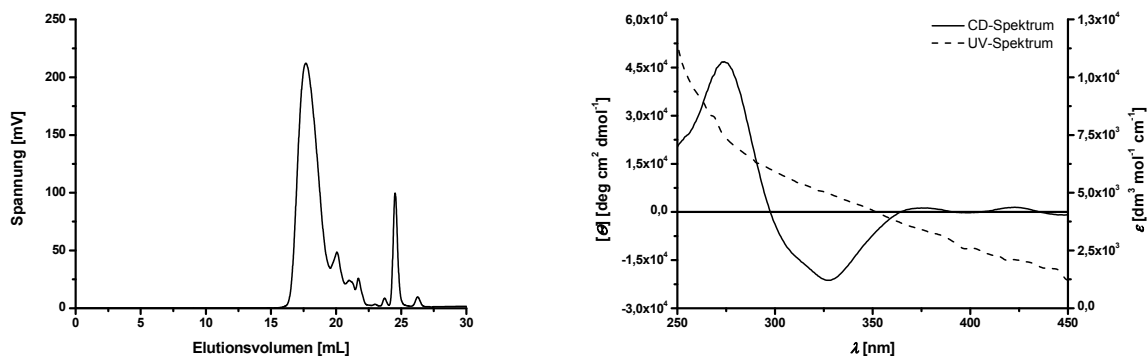


Abbildung 5-19: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**95** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5 mg (4.97  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118** und 61.6 mg (199  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 9 mL THF für 7 d bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer nicht vollständig umgesetzt, außerdem lässt sich das Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung beobachten. Nach Zugabe von 18.8 mg (0.50 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 80 mL MeOH werden 72 mg (quant.) poly-**95** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-279)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n$  = 7300 g/mol;  $M_w$  = 9900 g/mol;  $M_p$  = 11400 g/mol; PDI = 1.35.

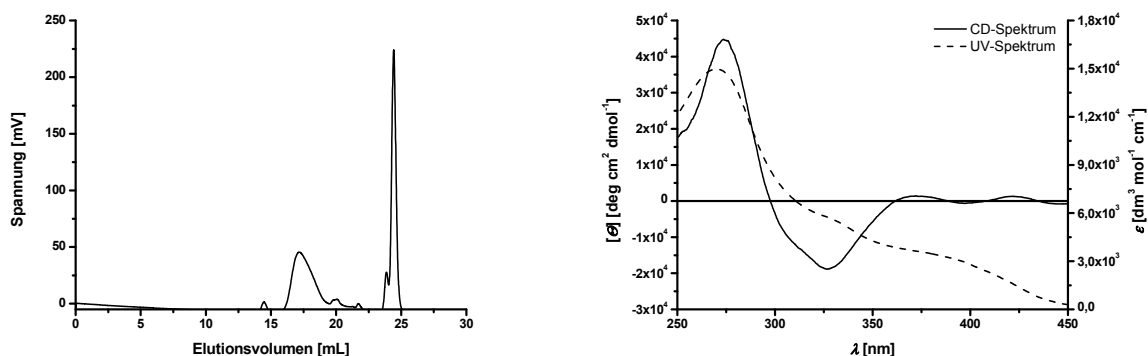


Abbildung 5-20: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**95** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden 4.1 mg (4.91  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **141** und 350  $\mu$ L (5.6  $\mu$ mol, 16  $\mu$ mol/mL, 1.15 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 8.8 mL THF für 90 min bei RT miteinander umgesetzt. Anschließend werden 61.6 mg (199  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **95** hinzugegeben und für 6 d bei RT gerührt. Dabei wird das Ausfallen des Polymers aus der

Reaktionslösung beobachtet. Nach Zugabe von 20 mg (0.53 mmol, 107 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Chloroform aus 80 mL MeOH werden 51 mg (79 %) poly-**95** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-281)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 6700$  g/mol;  $M_w = 8800$  g/mol;  $M_p = 9300$  g/mol; PDI = 1.31.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.02 in $\text{CHCl}_3$	+22.7	+13.6	0	-1372 <sup>[a]</sup>	-1104 <sup>[a]</sup>

[a] Transmission zw. 30 – 40 %, schwankender Wert.

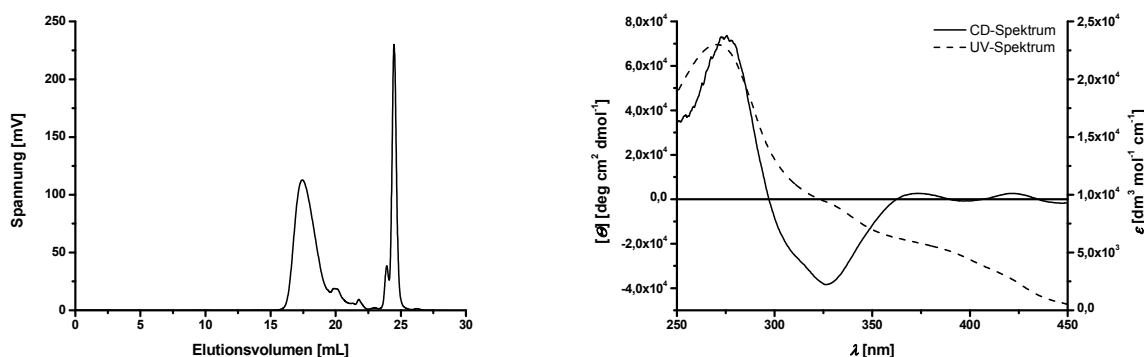


Abbildung 5-21: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**95** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4 mg (3.59  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **101** mit 730  $\mu\text{L}$  (71.4  $\mu\text{mol}$ , 0.03 g/mL, 20 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 3 mL THF für 6 d bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung beobachten. Nach Zugabe von 14 mg (0.37 mmol, 103 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 70 mL MeOH/ $\text{CHCl}_3$  (v/v 4/3) werden 16 mg (65 %) poly-**95** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-620)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 4300$  g/mol;  $M_w = 6600$  g/mol;  $M_p = 7200$  g/mol; PDI = 1.52.

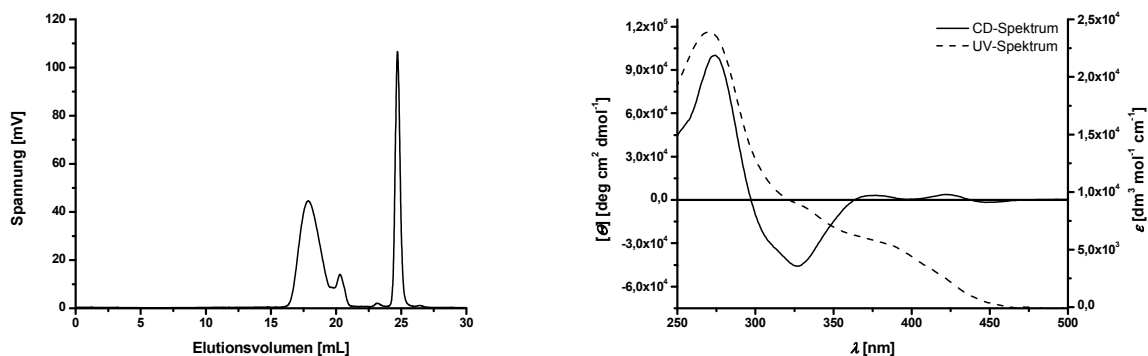


Abbildung 5-22: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.83 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**95** (M/I = 40/1).

### 5.6.1.3 Polymerisation von 3,6-Bis(methansulfonyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **135**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 11.9 mg (10.41  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85) und 73.3 mg (160  $\mu$ mol, 15 Äq.) Monomer **135** in 7 mL THF (nicht entgast) für 15 h unter Mikrowelleneinstrahlung und anschließend 5 d bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 40 mg (1.06 mmol, 102 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 15 mL Chloroform aus 80 mL MeOH werden 37 mg (48 %) poly-**135** als bräunlicher Feststoff isoliert. Auf die Aufnahme eines CD-Spektrums wurde aufgrund des geringen Molekulargewichtes des isolierten Polymers verzichtet. (JHS-073)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n$  = 1800 g/mol;  $M_w$  = 2100 g/mol;  $M_p$  = 2100 g/mol; PDI = 1.16.

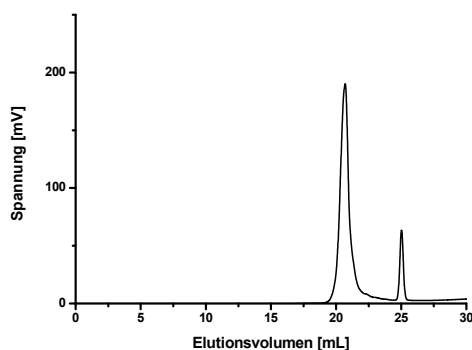


Abbildung 5-23: GPC-Chromatogramm (Eluent THF) von poly-**135** (M/I = 15/1).

#### 5.6.1.4 Polymerisation von 3,6-Bis(triisopropylsilyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **147**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4.3 mg (3.78  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85) und 68.75 mg (110  $\mu\text{mol}$ , 30 Äq.) Monomer **147** in 0.5 mL THF und 4.5 mL Trifluortoluol für 11 d miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 16 mg (0.42 mmol, 111 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in  $\text{CHCl}_3$  aus 60 mL MeOH werden 1 mg (1 %) eines gelben Feststoffes isoliert. Der isolierte Feststoff besitzt ein zu geringes Molekulargewicht, um mittels der im Arbeitskreis vorhandenen GPC charakterisiert zu werden. (JHS-148)

Nach *AAV 4* werden insgesamt 2.32 mg (2.07  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 4.22 g (0.76  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 64 mg (102.4  $\mu\text{mol}$ , 50 Äq.) Monomer **147** für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **147** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 18 mg (0.48 mmol, 240 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) und Ausfällen einer Lösung in Diethylether aus 60 mL MeOH werden 15 mg (22 %) eines gelben Feststoffes isoliert. Der isolierte Feststoff besitzt ein zu geringes Molekulargewicht, um mittels der im Arbeitskreis vorhandenen GPC charakterisiert zu werden. (JHS-152)

#### 5.6.1.5 Polymerisation von 3,6-Bis(methoxymethyloxyphen-2-yl)-1,2-phenylendiisocyanid **146**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 22.4 mg (20.0  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 2.67 g (3.0  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 200.2 mg (500  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **146** in insgesamt 20 mL THF für 14 d miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **146** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 20 mg (0.53 mmol, 26 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 200 mL MeOH werden 69 mg (32 %) poly-**146** als ockerfarbener Feststoff isoliert. Der isolierte Feststoff besitzt ein zu geringes Molekulargewicht, um mittels der im Arbeitskreis vorhandenen GPC charakterisiert zu werden. (JHS-256)

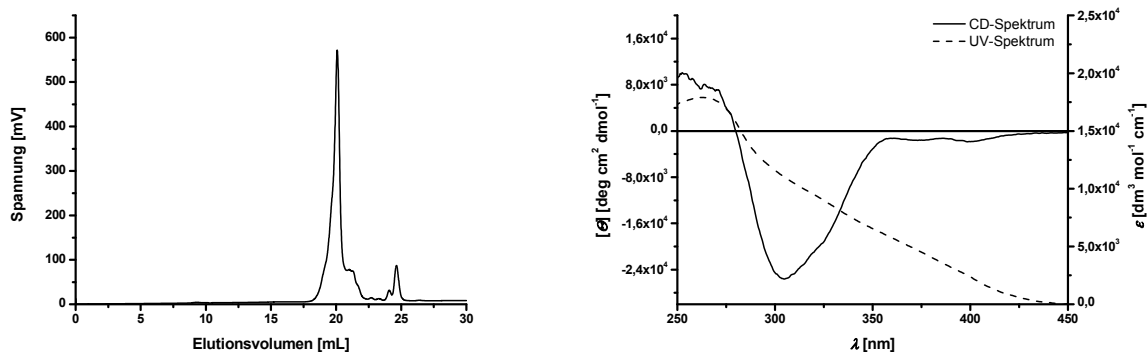


Abbildung 5-24: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**146** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 14 mg (12.6  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 1.75 g (1.97  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 201.4 mg (502.9  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **146** in insgesamt 5 mL THF (nicht entgast) für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung und anschließend 3 d bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **146** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 50 mg (1.32 mmol, 105 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Chloroform aus 250 mL MeOH werden 17 mg (8 %) poly-**146** als bräunlicher Feststoff isoliert. (JHS-266)  
**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 1800$  g/mol;  $M_w = 2000$  g/mol;  $M_p = 1800$  g/mol; PDI = 1.12.

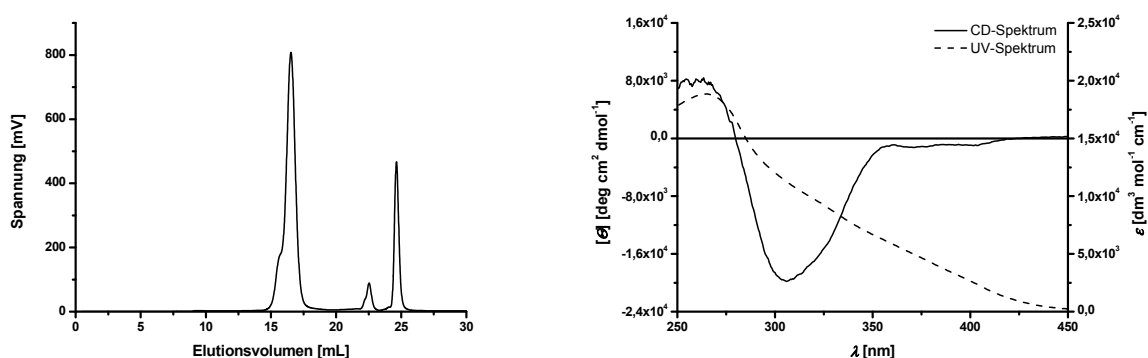


Abbildung 5-25: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.25 mg/100 mL MTBE) von poly-**146** ( $M/I = 40/1$ ).

#### 5.6.1.6 Polymerisation von 3,6-Bis-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **295**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.8 mg (5.1  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.7 g (0.79  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 62.5 mg (210.8  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **295** in insgesamt 5 mL THF für 21 h miteinander umgesetzt. Dabei wird das Ausfallen des Polymers aus der Reaktionslösung beobachtet. Nach Zugabe von 23 mg (0.61 mmol, 119 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und wird ein Material erhalten, welches in gängigen organischen Lösungsmittel kaum löslich ist. Daher wird von einer weiteren Charakterisierung abgesehen. (JHS-199)

#### 5.6.1.7 Polymerisation von 3-(2-Benzyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylen-diisocyanid **212**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.9 mg (5.27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 4.4 g (0.79  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 51.9 mg (130  $\mu\text{mol}$ , 25 Äq.) Monomer **212** für 3 d miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 190 mg (0.5 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) werden 86 mg (quant.) poly-**212** als gelber bis leicht bräunlicher Feststoff isoliert. Eine weitere Aufreinigung kann durch Umfällen aus einem Lösungsmittelgemisch MeOH/THF (v/v 3/1, ca. 1 mL/1 mg Polymer) erzielt werden. (JHS-102)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 5600$  g/mol;  $M_w = 6500$  g/mol;  $M_p = 5600$  g/mol; PDI = 1.15.

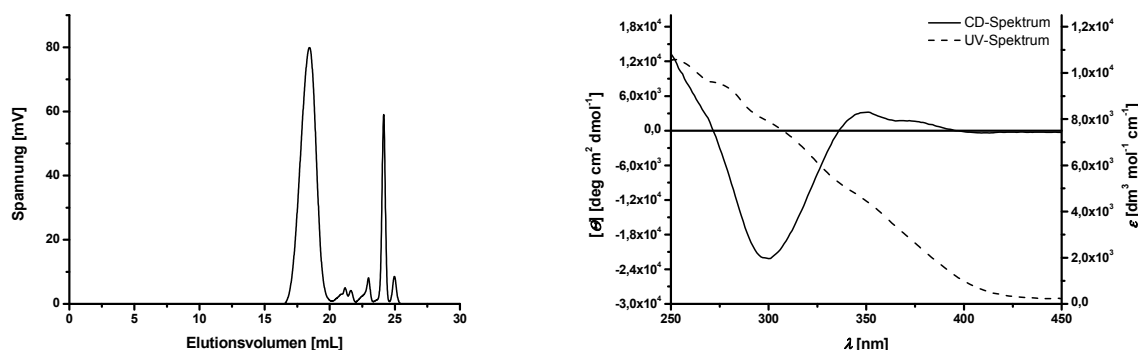


Abbildung 5-26: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 10 mg/250 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**212** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.9 mg (5.27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 4.4 g (0.79  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 51.9 mg (130  $\mu\text{mol}$ , 25 Äq.) Monomer **212** für 3 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 19 mg (0.5 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) werden 54 mg (98 %) rohes poly-**212** als gelber bis leicht bräunlicher Feststoff isoliert. Eine weiter Aufreinigung kann durch Umfällen aus einem Lösungsmittelgemisch MeOH/THF (v/v 3/1, ca. 1 mL/1 mg Polymer) erzielt werden. (JHS-101)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 6300$  g/mol;  $M_w = 7600$  g/mol;  $M_p = 7300$  g/mol; PDI = 1.20.

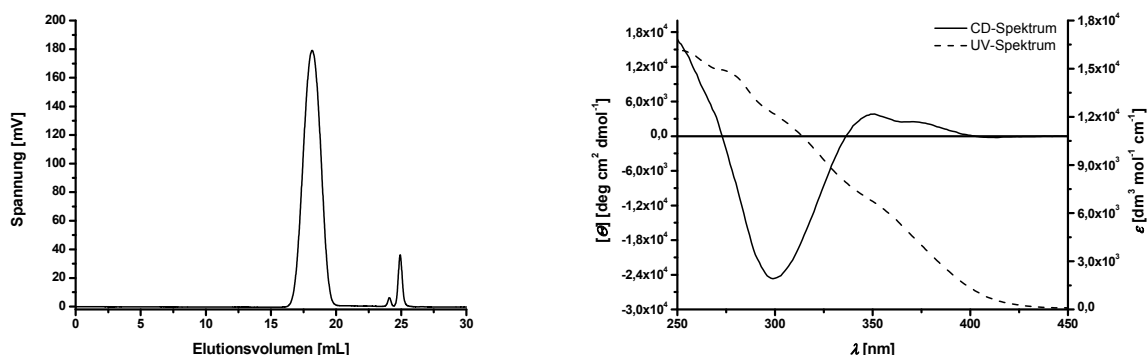


Abbildung 5-27: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 10 mg/250 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**212** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.9 mg (5.27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 4.4 g (0.79  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 101 mg (256 mmol, 50 Äq.) Monomer **212** für 15 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 18.7 mg (0.49 mmol, 93 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 100 mL MeOH werden 68 mg (65 %) poly-**212** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-151)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 9100$  g/mol;  $M_w = 12200$  g/mol;  $M_p = 12300$  g/mol; PDI = 1.34.



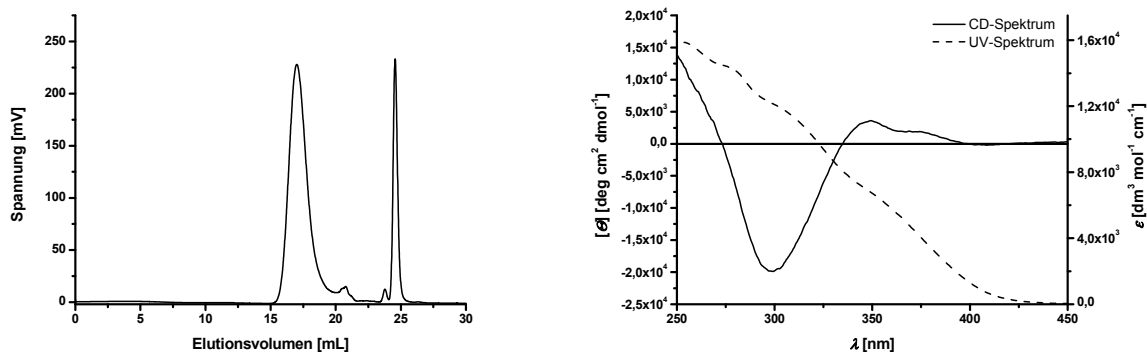


Abbildung 5-28: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**212** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 23.2 mg (20.7  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 17.3 g (3.11  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 403.9 mg (1.02 mmol, 50 Äq.) Monomer **212** für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 125 mg (3.3 mmol, 165 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Chloroform aus 400 mL MeOH und danach aus 400 mL MeOH/THF (v/v 7/1) werden 335 mg (80 %) poly-**212** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-172)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 11100$  g/mol;  $M_w = 13500$  g/mol;  $M_p = 13100$  g/mol; PDI = 1.21.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.04 in $\text{CHCl}_3$	+20.0	+5.0	+5.0	-22.5	n.b.

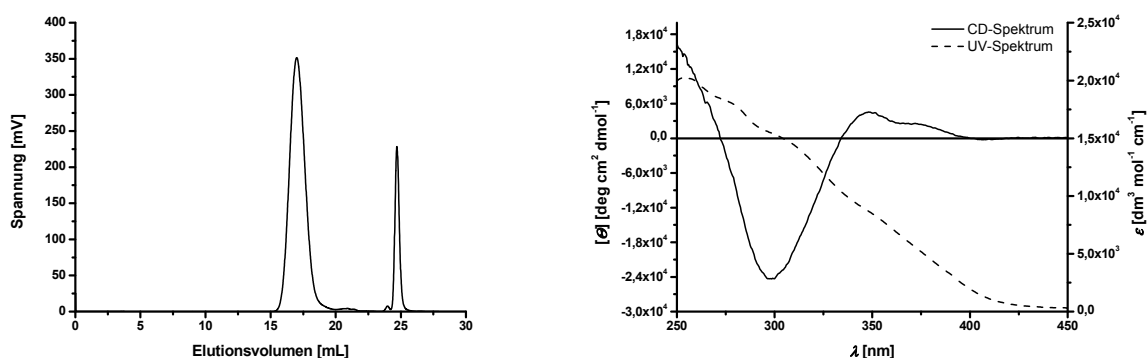


Abbildung 5-29: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**212** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.9 mg (5.27  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 4.4 g (3.11  $\mu\text{mol}$ ,  $1.798 \cdot 10^{-4}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 207.9 mg

(530  $\mu\text{mol}$ , 100 Äq.) Monomer **212** für 30 h unter Mikrowelleneinstrahlung und 5 d Rühren bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **212** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 38 mg (1.0 mmol, 189 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung (Extraktion mit Diethylether) und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 120 mL MeOH/THF (v/v 3/1) werden 81 mg (38 %) poly-**212** als beiger Feststoff isoliert. (JHS-104) **GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 11300 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 17000 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 20200 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.50.

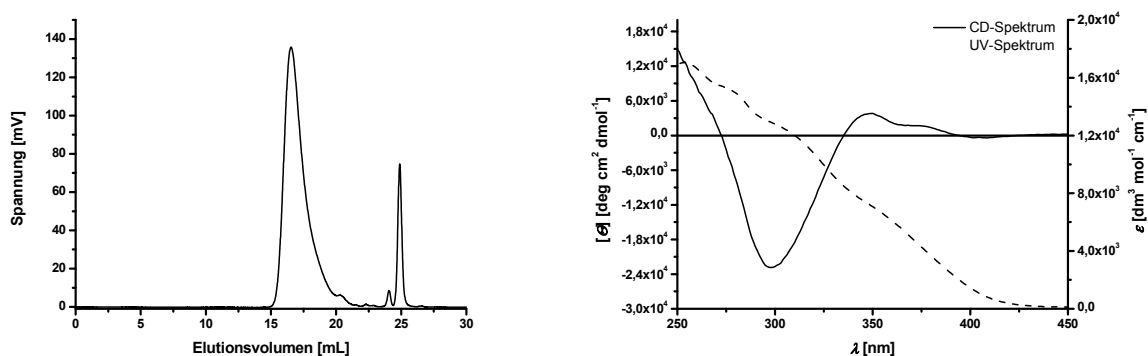


Abbildung 5-30: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2 mg/50 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**212** ( $M/I = 40/1$ ).

#### 5.6.1.8 Polymerisation von 3-(Methoxymethoxyphen-2-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **209**

Nach AAV 4 werden insgesamt 4.79 mg (4.26  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.57 g (0.45  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 60 mg (172  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 5 mL THF für 2 h unter Mikrowelleneinstrahlung und 12 h rühren bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 61 mg (1.6 mmol, 375 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 75 mL MeOH werden 40 mg (64 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-204) **GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 7100 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 8500 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 8100 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.19.

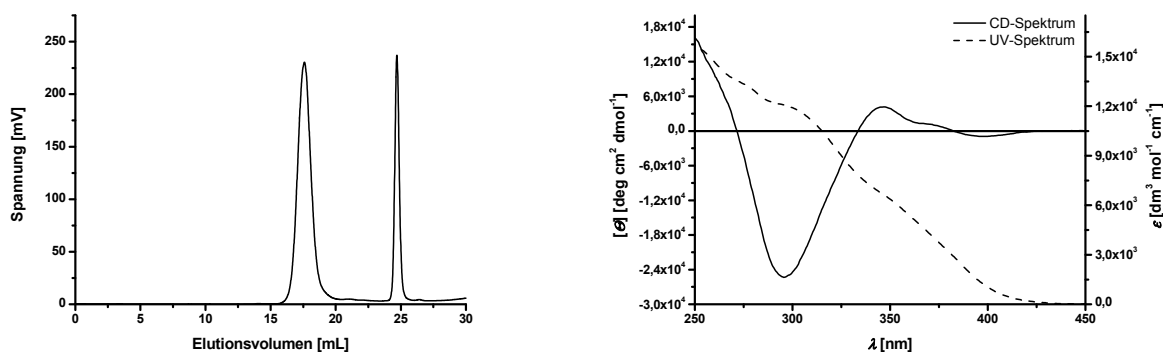


Abbildung 5-31: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.6 mg (5  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.67 g (0.75  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan in THF und 69 mg (200  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 5 mL THF für 111 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 48 mg (1.29 mmol, 258 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 75 mL MeOH werden 41 mg (56 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-220)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 27000$  g/mol;  $M_w = 29400$  g/mol;  $M_p = 29000$  g/mol; PDI = 1.08.

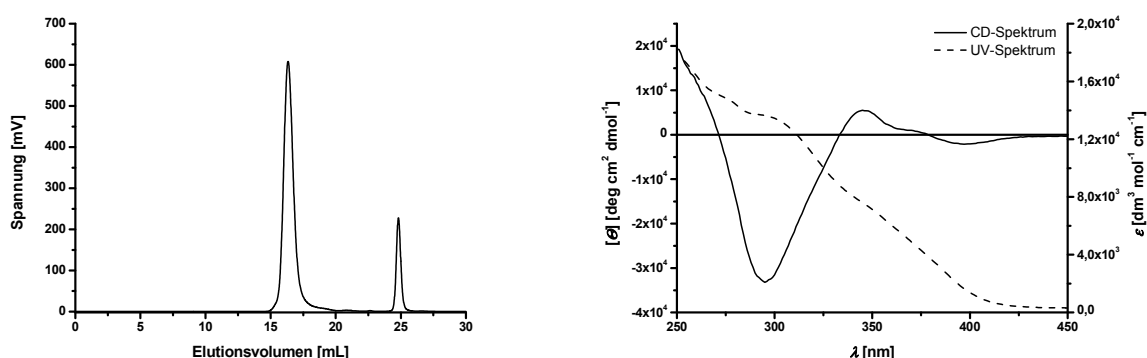


Abbildung 5-32: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 3.5 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 13.9 mg (12.4  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 1.68 g (1.89  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 4.8 mL (496  $\mu$ mol, 40 mg/mL 40 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 20 mL THF für 69 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 4.5 mg (0.12 mmol, 10 Äq.) Natriumborhydrid,

Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in 2 mL Chloroform aus 200 mL MeOH werden 103 mg (56 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-249)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 11400$  g/mol;  $M_w = 13000$  g/mol;  $M_p = 12700$  g/mol; PDI = 1.14.

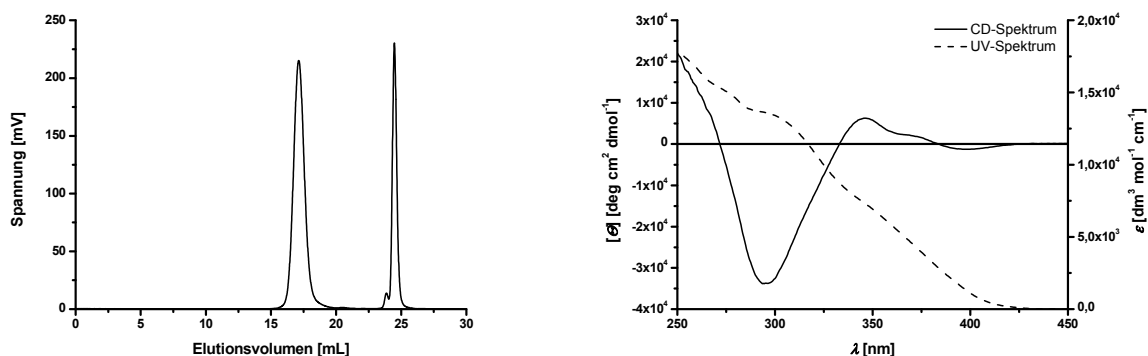


Abbildung 5-33: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 2 mg (1.7  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 92  $\mu$ L (0.65  $\mu$ mol, 1  $\mu$ L/mL) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 24 mg (68.9  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 3 mL THF für 40 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 7.5 mg (0.2 mmol, 117 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 21.9 mg (87 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-380)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 9500$  g/mol;  $M_w = 10400$  g/mol;  $M_p = 10200$  g/mol; PDI = 1.09.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
c = 0.13 in CHCl <sub>3</sub>	+5.6	+3.2	-5.6	-206.4	n.b.

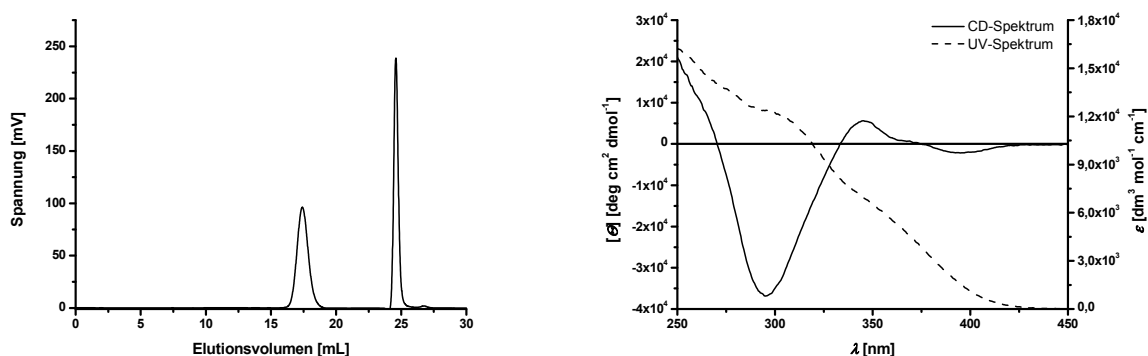


Abbildung 5-34: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.03 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 20 mg (17.2  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 200  $\mu\text{L}$  (6.49  $\mu\text{mol}$ , 5  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 240 mg (689  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 35 mL THF für 75 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 65 mg (1.7 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 250 mL MeOH werden 212 mg (84 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-395)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 7600 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 8400 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 8100 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.10.

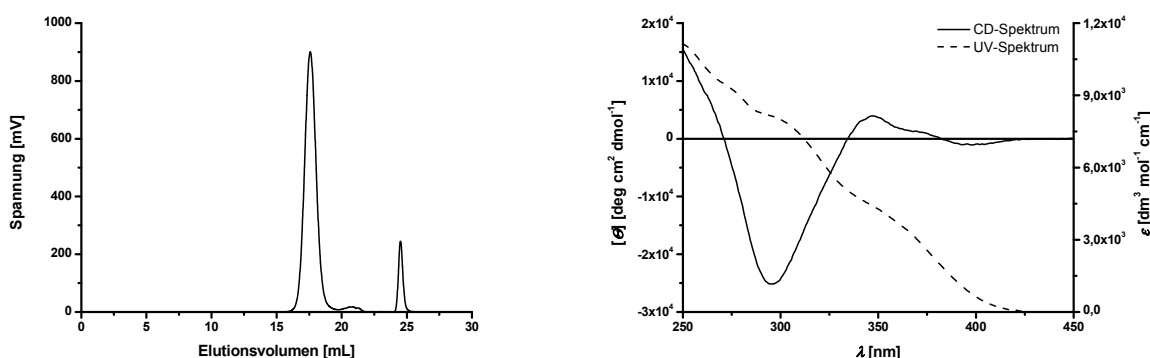


Abbildung 5-35: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.20 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.6 mg (5  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.67 g (0.75  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 104 mg (300  $\mu\text{mol}$ , 60 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 5 mL THF für 111 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 48 mg (1.29 mmol, 258 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 75 mL MeOH werden 59 mg (54 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-221)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 24200 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 26800 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 26400 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.11.

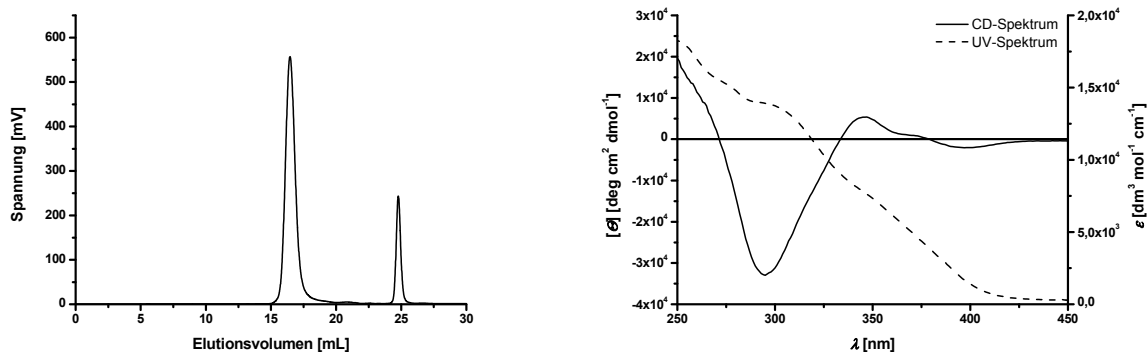


Abbildung 5-36: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 7.2 mg (6.4  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.84 g (0.94  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 4.8 mL (496  $\mu$ mol, 40 mg/mL 80 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 20 mL THF für 93 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 4.5 mg (0.12 mmol, 10 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in 2 mL Chloroform aus 200 mL MeOH werden 138 mg (77 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-250)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 27500$  g/mol;  $M_w = 31400$  g/mol;  $M_p = 33300$  g/mol; PDI = 1.14.

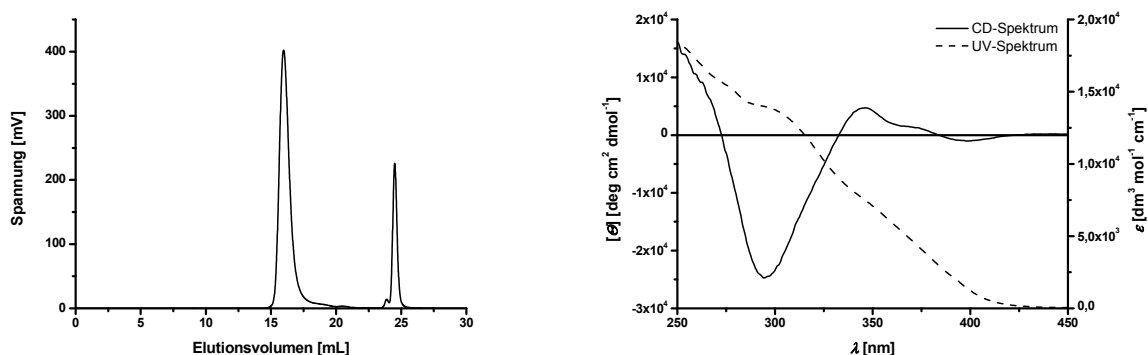


Abbildung 5-37: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 5.6 mg (5  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.67 g (0.75  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 174 mg (500  $\mu$ mol, 100 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 20 mL THF für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 18 mg (0.47 mmol,

100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in Chloroform aus 150 mL MeOH werden 123 mg (69 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-219)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 36300$  g/mol;  $M_w = 44800$  g/mol;  $M_p = 52100$  g/mol; PDI = 1.23.

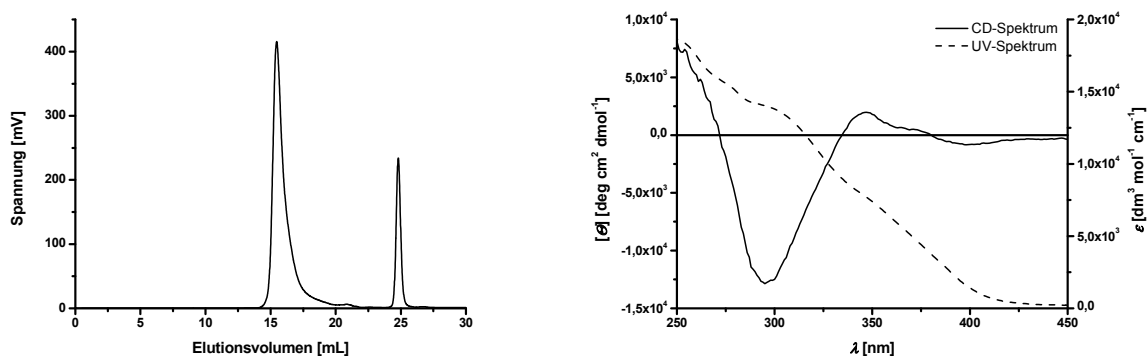


Abbildung 5-38: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4.8 mg (4.3  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.57 g (0.94  $\mu$ mol,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 174 mg (500  $\mu$ mol, 120 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 20 mL THF für 14 d bei RT miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **209** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 11.4 mg (0.3 mmol, 70 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in 2 mL Chloroform aus 200 mL MeOH werden 120 mg (68 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-251)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 31600$  g/mol;  $M_w = 44300$  g/mol;  $M_p = 53700$  g/mol; PDI = 1.40.

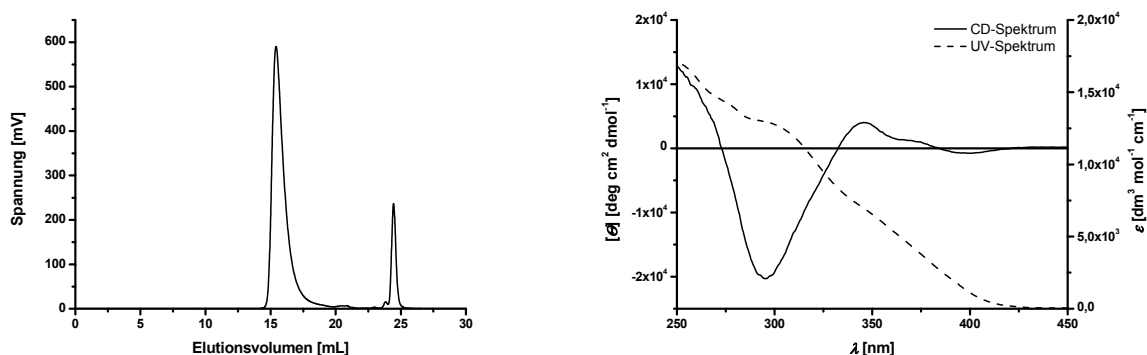


Abbildung 5-39: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 6 mg (5.3  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (15/85), 0.67 g (0.75  $\mu\text{mol}$ ,  $1.124 \cdot 10^{-3}$  mmol/g) Dimethylphenylphosphan in THF und 274 mg (786  $\mu\text{mol}$ , 150 Äq.) Monomer **209** in insgesamt 20 mL THF für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 18 mg (0.47 mmol, 100 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in 2 mL Chloroform aus 300 mL MeOH werden 174 mg (62 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-233)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 52700$  g/mol;  $M_w = 70000$  g/mol;  $M_p = 86900$  g/mol; PDI = 1.33.

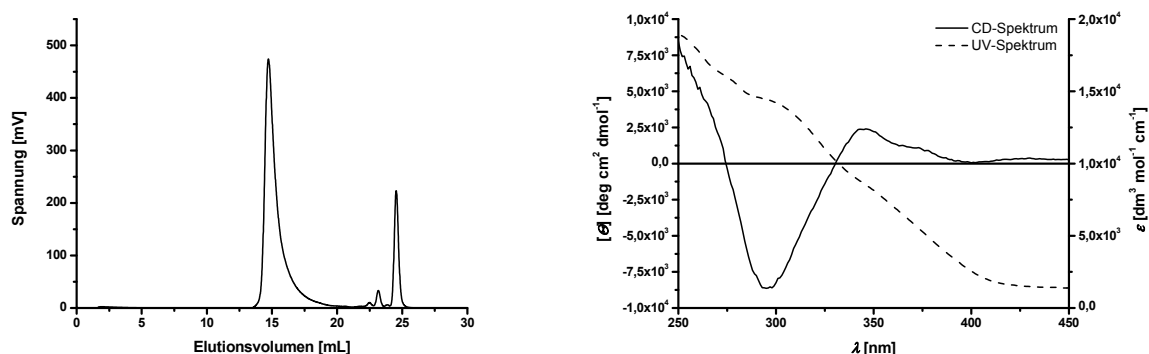


Abbildung 5-40: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4.1 mg/100 mL MTBE) von poly-**209** ( $M/I = 40/1$ ).

#### 5.6.1.9 Polymerisation von 3-(2-Trimethylsilylethyloxyphenyl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **215**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 4.0 mg (3.44  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69) und 57 mg (140.8  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **215** in 6 mL THF für 6 d miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 15 mg (0.4 mmol, 116 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung werden 60 mg (quant.) rohes poly-**215** als gelber bis leicht bräunlicher Feststoff isoliert. Eine Aufreinigung durch Umfällen aus MeOH ist nicht möglich, da das Polymer eine hinreichende Löslichkeit in MeOH aufweist. Deshalb werden 10 mg per präparativer GPC für die CD-Spektroskopie aufgereinigt. (JHS-387)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 10800$  g/mol;  $M_w = 12000$  g/mol;  $M_p = 11400$  g/mol; PDI = 1.11.



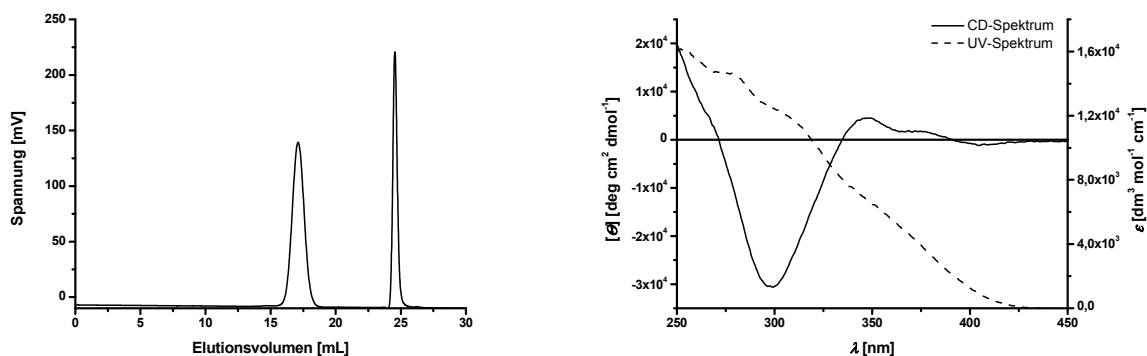


Abbildung 5-41: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.90 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**215** ( $M/I = 40/1$ ).

#### 5.6.1.10 Polymerisation von 4,5-Bis(*n*-hexyloxy)-3-(2-methoxymethoxyphen-1-yl)-6-methyl-1,2-phenylendiisocyanid **218**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 2.2 mg (1.72  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69) und 32.8 mg (68.5  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **218** in 3 mL THF für 86 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 8.8 mg (0.23 mmol, 133 Äq.) Natriumborhydrid und Aufarbeitung werden 25.6 mg (75 %) poly-**218** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-425)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 12500$  g/mol;  $M_w = 16700$  g/mol;  $M_p = 18200$  g/mol; PDI = 1.34.

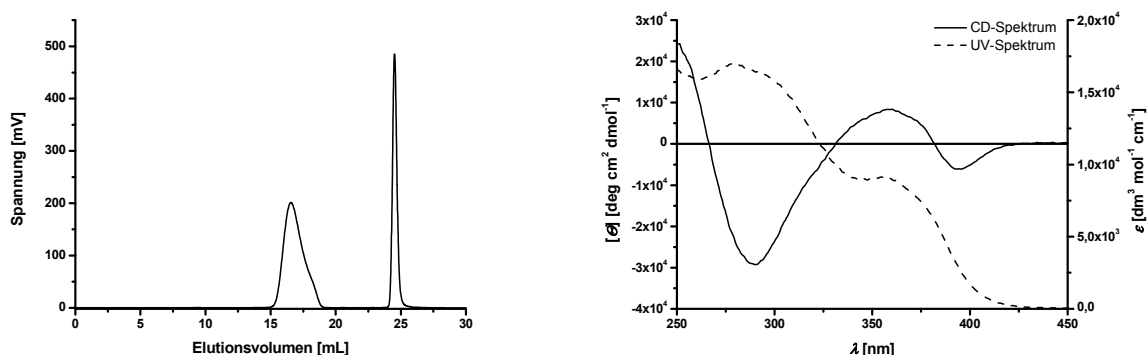


Abbildung 5-42: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.15 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**218** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 7.0 mg (6.03  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 320  $\mu\text{L}$  (2.27  $\mu\text{mol}$ , 1  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 115 mg (240.3  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **218** in insgesamt 10 mL THF für 103 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 28 mg (0.74 mmol, 123 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 120 mL MeOH werden 109 mg (91 %) poly-**218** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-427)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 11000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 13900 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 14700 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.27.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
$c = 0.01$ in $\text{CHCl}_3$	+28.0	+28.0	+30.0	-26.0	n.b.

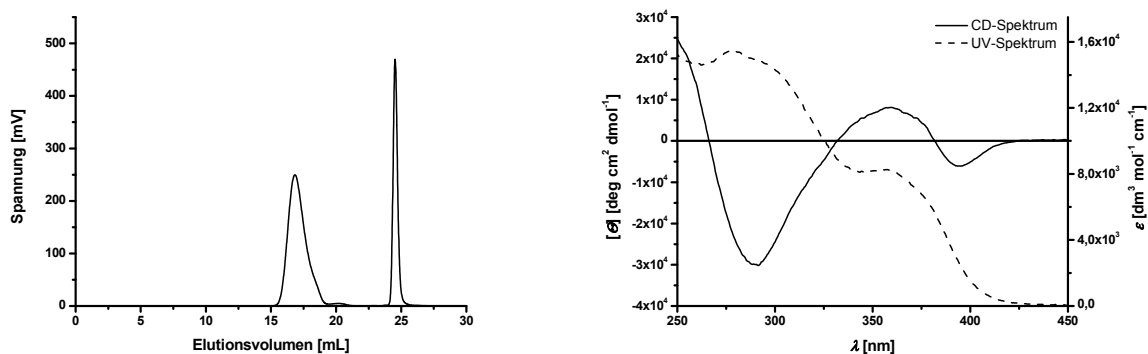


Abbildung 5-43: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.08 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**218** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 7.0 mg (6.03  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 320  $\mu\text{L}$  (2.27  $\mu\text{mol}$ , 1  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 115 mg (240.3  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **218** in insgesamt 10 mL THF für 103 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 29.5 mg (0.78 mmol, 129 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Chloroform aus 120 mL MeOH werden 106 mg (89 %) poly-**218** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-454)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 11000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 14500 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 14100 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.32.

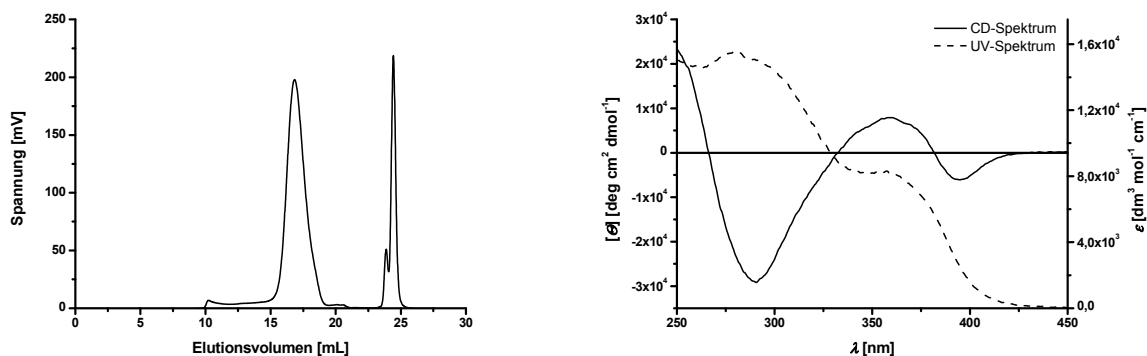


Abbildung 5-44: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.17 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**218** (M/I = 40/1).

#### 5.6.1.11 Polymerisation von 6-*n*-Hexyl-4-(methoxymethoxy)-3-(2-methoxymethoxyphenyl)-1,2-phenylendiisocyanid **241**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 1.7 mg (1.29  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 77  $\mu$ L (0.54  $\mu$ mol, 1  $\mu$ L/mL) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 1.8 mL (59.4  $\mu$ mol, 13.2mg/mL, 40 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 2 mL THF für 5 d miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **241** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 7 mg (0.19 mmol, 147 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 10 mg (39 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-570)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n$  = 4800 g/mol;  $M_w$  = 5500 g/mol;  $M_p$  = 5200 g/mol; PDI = 1.16.

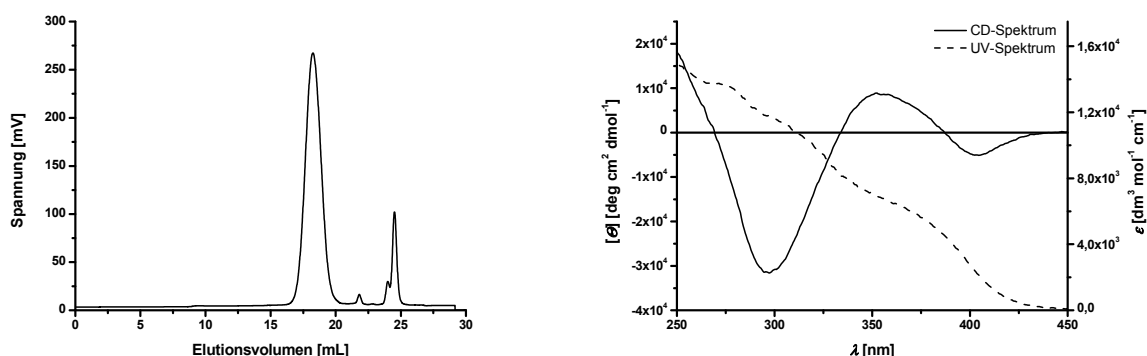


Abbildung 5-45: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.62 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**241** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 10 mg (8.6  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 226  $\mu\text{L}$  (3.27  $\mu\text{mol}$ , 2  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 140.6 mg (344.2  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 15 mL THF für 5 d miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **241** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 43 mg (1.14 mmol, 132 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Ether aus 150 mL MeOH werden 38 mg (26 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-579)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 5700 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 6400 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 5800 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.14.

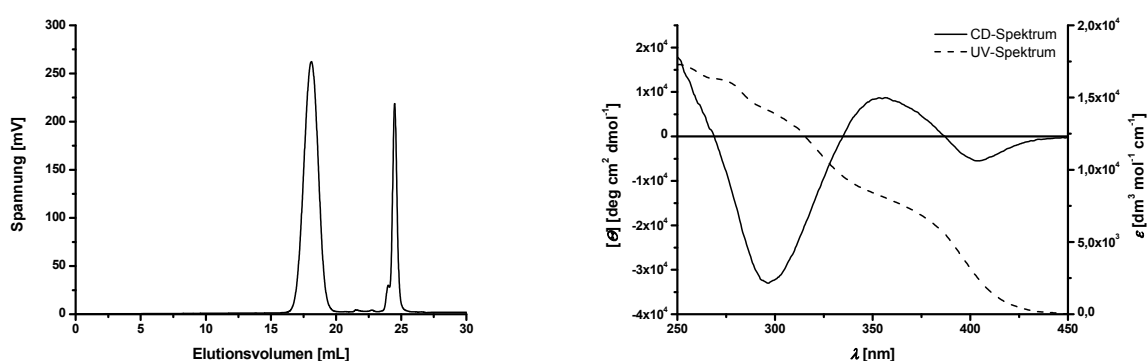


Abbildung 5-46: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.21 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**241** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 3 mg (2.59  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 140  $\mu\text{L}$  (1.01  $\mu\text{mol}$ , 1  $\mu\text{L/mL}$ ) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 42.6 mg (104.3  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 5 mL THF für 12 h unter Mikrowelleneinstrahlung miteinander umgesetzt. Dabei wird das Monomer **241** nicht vollständig umgesetzt. Nach Zugabe von 10 mg (0.26 mmol, 102 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1 mL Ether aus 40 mL MeOH werden 8 mg (18 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-580)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 4000 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 4500 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 4200 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.12.

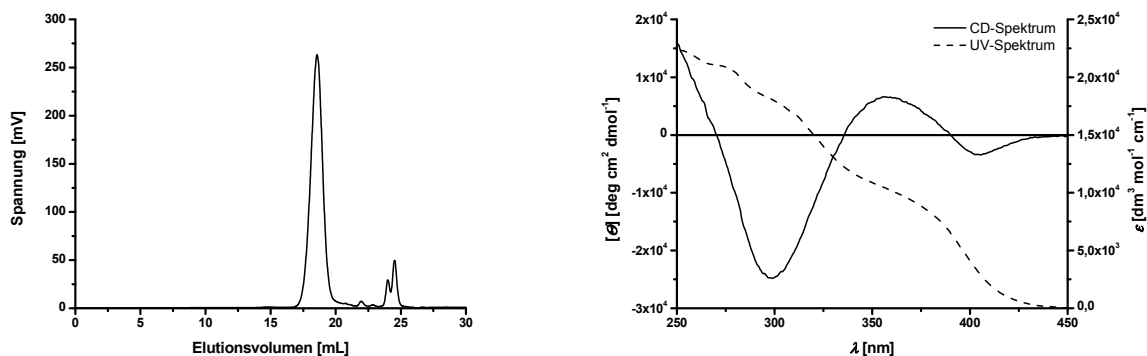


Abbildung 5-47: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.71 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**241** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 20 mg (17.2  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 880  $\mu$ L (6.37  $\mu$ mol, 1  $\mu$ L/mL) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 141 mg (345.1  $\mu$ mol, 20 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 15 mL THF für 5 d miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 42 mg (1.11 mmol, 64 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 1.5 mL Ether aus 150 mL MeOH werden 119 mg (78 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-587)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 4100$  g/mol;  $M_w = 4500$  g/mol;  $M_p = 4200$  g/mol; PDI = 1.11.

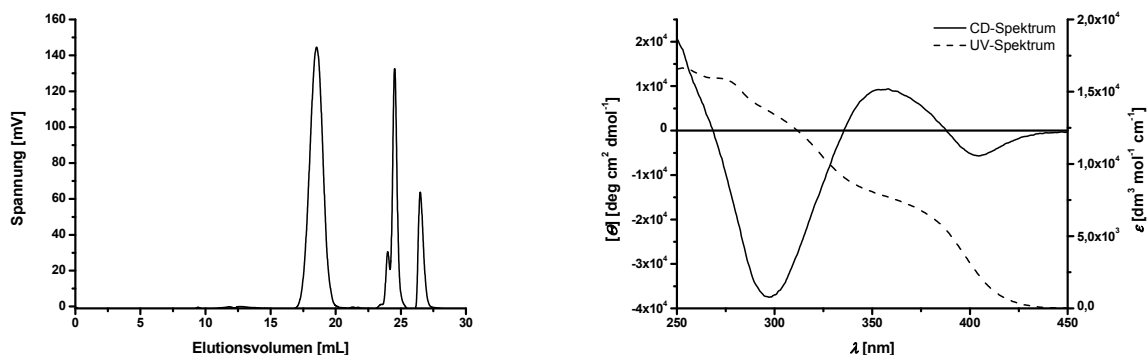


Abbildung 5-48: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.16 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**241** ( $M/I = 40/1$ ).

Nach *AAV 4* werden insgesamt 30 mg (25.8  $\mu$ mol, 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69), 1.34 mL (9.73  $\mu$ mol, 1  $\mu$ L/mL) Dimethylphenylphosphan **308** in THF und 261.4 mg (639.9  $\mu$ mol, 25 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 28.5 mL THF für 7 d miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 58 mg (1.53 mmol, 59 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer

Lösung in ca. 2 mL Ether aus 300 mL MeOH werden 205 mg (73 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-593)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 4700$  g/mol;  $M_w = 5400$  g/mol;  $M_p = 5000$  g/mol; PDI = 1.14.

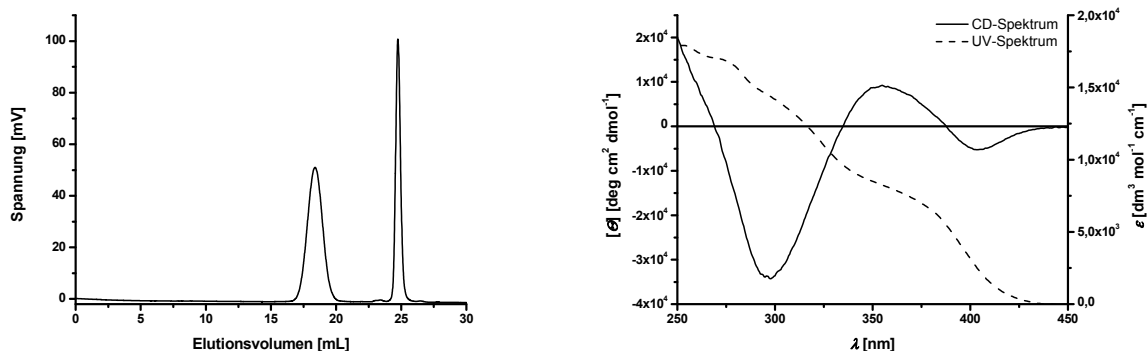


Abbildung 5-49: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.91 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**241** (M/I = 25/1).

Nach AAV 4 werden insgesamt 35 mg (31.45  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **101** und 257 mg (629.1  $\mu\text{mol}$ , 20 Äq.) Monomer **241** in insgesamt 27 mL THF für 8 d miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 60 mg (1.59 mmol, 50 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Ether aus 250 mL MeOH werden 168 mg (60 %) poly-**241** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-606)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 3500$  g/mol;  $M_w = 4200$  g/mol;  $M_p = 3700$  g/mol; PDI = 1.18.

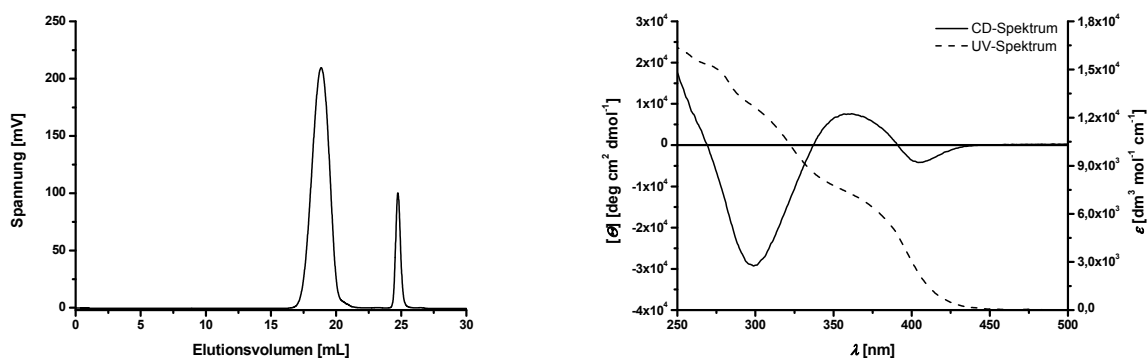


Abbildung 5-50: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.75 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**241** (M/I = 20/1).

### 5.6.1.12 Polymerisation von 3,4-Diisocyano-5'-*n*-hexylbenzo[1,2-d]benzo[1,2-f][1,3]dioxepin **282**

Nach *AAV 4* werden insgesamt 1.7 mg (1.46  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq.) Initiator **118/91** (31/69) und 20 mg (60.17  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **282** in insgesamt 2.5 mL THF für 45 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe von 9 mg (0.24 mmol, 164 Äq.) Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 16.8 mg (80 %) poly-**282** als gelber, lockerer Feststoff isoliert. (JHS-591)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 10200 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 12300 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 13000 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.22.

Drehwert	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{578}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$	$[\alpha]_{365}^{20}$
$c = 0.2$ in $\text{CHCl}_3$	+55.5	+58.5	+68.5	+103 <sup>[a]</sup>	n.b.

[a] Transmission zw. 30 – 40 %, schwankender Wert.

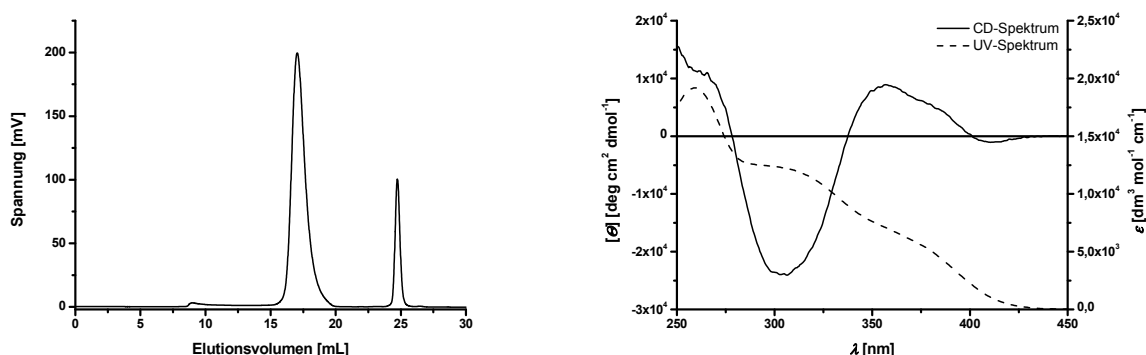


Abbildung 5-51: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.65 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**282** ( $M/I = 40/1$ ).

## 5.6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Diisocyaniden mit einem Ni-basierten Initiator (AAV 5)

In Anlehnung an die Literatur<sup>[89]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben aus dem Initiator **103** unter Zugabe von 1 Äq. Trimethylphosphan als 1 M Lösung in THF eine Stammlösung mit der Konzentration 1  $\mu\text{mol/mL}$  in entgastem abs. THF angesetzt. Ein separat ausgeheizter Schlenkkolben wird mit dem zu polymerisierenden Monomer beschickt und in soviel entgastem abs. THF gelöst, sodass nach der Zugabe der Stammlösung des Initiators insgesamt eine Konzentration von ca. 50 mL/mmol bezogen auf das Monomer resultiert. Das Polymerisationsexperiment wird bei RT gerührt bis die dünnschichtchromatographische Reaktionsverfolgung vollständigen Umsatz des Diisocyanidmonomers indiziert. Zur Aufarbeitung wird zunächst mit einem Überschuß an Natriumborhydrid versetzt und weitere 15 min bei RT gerührt. Überschüssiges Natriumborhydrid wird dann durch Zugabe von Wasser zerstört und das Lösungsmittel THF am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Chloroform wird die organische Phase nacheinander mit einer 0.01 N wässrigen Lösung von Natrium-*N,N*-diethyldithiocarbamat und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird dann über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Das Polymer wird durch Ausfällen aus dem angegebenen Lösungsmittel und Zentrifugation oder durch präparative GPC isoliert. Um letzte Lösungsmittelreste zu entfernen, wird das so erhaltene Polymer durch Lyophilisation aus Benzol getrocknet.

Abweichungen von dieser Vorschrift sind explizit in den einzelnen Experimenten beschrieben.

### 5.6.2.1 Polymerisation von 5,6-Bis(*n*-propoxymethyl)-3,6-bismethyl-1,2-phenylendiisocyanid **92**

Nach AAV 5 werden 1.66 mL (1.66  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\mu\text{mol/mL}$ , 1 Äq.) Initiator **103** und 20 mg (66.6  $\mu\text{mol}$ , 40 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 3.4 mL THF für 20 min miteinander umgesetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 17.6 mg (83 %) poly-**92** als oranger Feststoff isoliert. (JHS-365)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 21900 \text{ g/mol}$ ;  $M_w = 23600 \text{ g/mol}$ ;  $M_p = 23500 \text{ g/mol}$ ; PDI = 1.08.



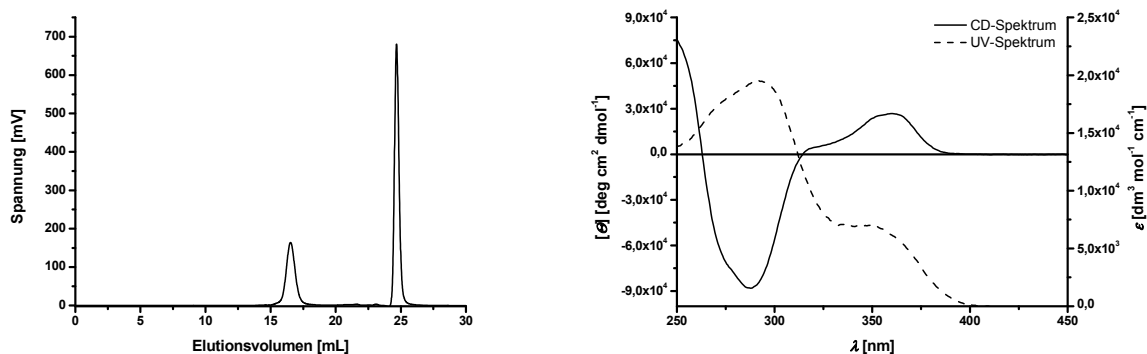


Abbildung 5-52: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.35 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 5* werden 3.0 mL (3.0  $\mu$ mol, 1.0  $\mu$ mol/mL, 1 Äq.) Initiator **103** und 1.5 mL (120  $\mu$ mol, 0.08 mmol/mL, 40 Äq.) Monomer **92** in THF für 20 min miteinander umgesetzt. Hierbei wurde die Lösung des Monomers **92** zur Lösung des Initiators **103** gegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 37 mg (97 %) poly-**92** als oranger Feststoff isoliert. (JHS-369)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n$  = 13700 g/mol;  $M_w$  = 15100 g/mol;  $M_p$  = 14800 g/mol; PDI = 1.10.

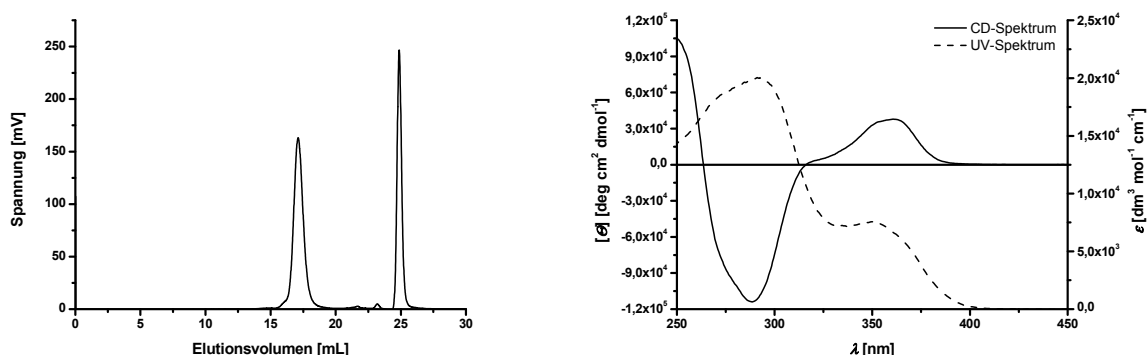


Abbildung 5-53: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.39 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** (M/I = 40/1).

Nach *AAV 5* werden 0.7 mL (0.7  $\mu$ mol, 1.0  $\mu$ mol/mL, 1 Äq.) Initiator **103**, 27  $\mu$ L (27.3  $\mu$ mol, 1 mol/L, 39 Äq.) Trimethylphosphan in THF und 210 mg (699  $\mu$ mol, 1000 Äq.) Monomer **92** in insgesamt 35 mL THF für 63 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in ca. 8 mL Chloroform bzw. THF aus 200 mL MeOH werden 178 mg (84 %) poly-**92** als orangeroter Feststoff isoliert. (JHS-366)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 239400$  g/mol;  $M_w = 655600$  g/mol;  $M_p = 849400$  g/mol; PDI = 2.78.

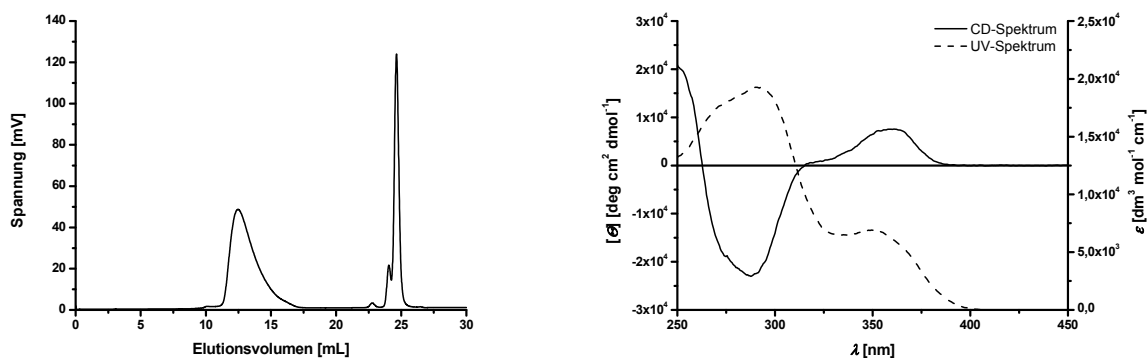


Abbildung 5-54: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.13 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**92** (M/I = 40/1).

#### 5.6.2.2 Polymerisation von 3,6-Bis(*p*-tolyl)-1,2-phenylendiisocyanid **95**

Nach *AAV* 5 werden 1.9 mL (1.94  $\mu$ mol, 1.0  $\mu$ mol/mL, 1 Äq.) Initiator **103** und 24.6 mg (79.7  $\mu$ mol, 40 Äq.) Monomer **95** in insgesamt 4.1 mL THF für 66 h miteinander umgesetzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid, Aufarbeitung und zweimaliges Ausfällen einer Lösung in ca. 2 mL Chloroform aus 30 mL MeOH werden 20 mg (79 %) poly-**95** als grün-bräunlicher Feststoff isoliert. (JHS-367)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 2100$  g/mol;  $M_w = 4600$  g/mol;  $M_p = 1800$  g/mol; PDI = 2.18.

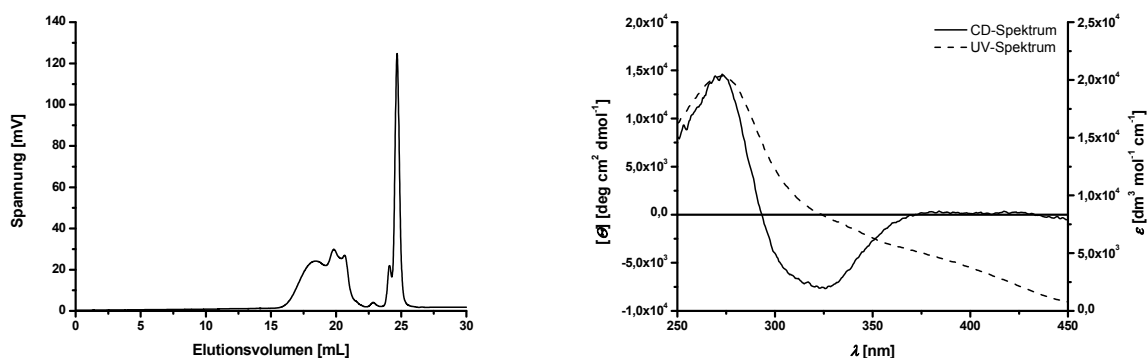


Abbildung 5-55: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.68 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**95** (M/I = 40/1).

### 5.6.2.3 Polymerisation von 3-(Methoxymethoxyphen-2-yl)-6-*n*-hexyl-1,2-phenylendiisocyanid **209**

Nach *AAV* 5 werden 3.0 mL (3.0  $\mu$ mol, 1.0  $\mu$ mol/mL, 1 Äq.) Initiator **103** und 1.5 mL (120  $\mu$ mol, 0.08 mmol/mL, 40 Äq.) Monomer **209** in THF für 16 h miteinander umgesetzt. Hierbei wurde die Lösung des Monomers **92** zur Lösung des Initiators **103** gegeben. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriumborhydrid, Aufarbeitung und präparativer GPC werden 37.5 mg (86 %) poly-**209** als gelber Feststoff isoliert. (JHS-370)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 7700$  g/mol;  $M_w = 9800$  g/mol;  $M_p = 10600$  g/mol; PDI = 1.27.

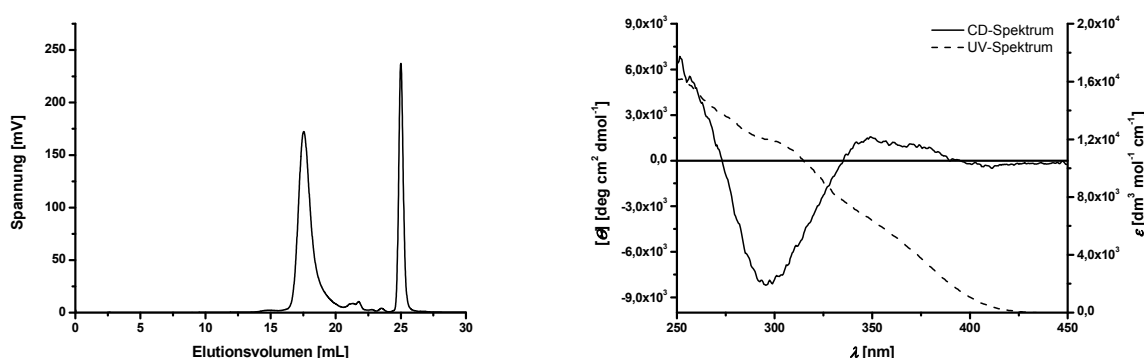


Abbildung 5-56: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.68 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209** (M/I = 40/1).

## 5.7 Entschützung an Polychinoxalinen

### 5.7.1 Entschützung von 5,8-Bis-(2-methoxymethoxyphenyl)chinoxalin **216**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[140]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 50 mg (0.12 mmol, 1 Äq.) 5,8-Bis-(2-methoxymethoxyphenyl)chinoxalin **216** in 5 mL abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Es werden 2 mL (18.3 mmol, 147 Äq.) Anisol hinzugegeben und die Lösung mit einem Eis-Kochsalz-Bad abgekühlt. Mittels einer Spritze werden dann tropfenweise 150  $\mu$ L (1.22 mmol, 9.8 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat zugegeben, wobei der Farbton der Lösung rasch von gelb ins rötliche umschlägt. Das Eisbad wird entfernt und die Reaktionslösung bei RT unter dünnschichtchromatographischer Verfolgung des Reaktionsfortschrittes gerührt. Nach 1.5 h wird die Reaktion durch Zugabe von 4 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und 3 mL Wasser beendet. Die

---

wässrige Phase wird zweimal mit je 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, wobei wegen starker Emulsionsbildung etwas ges. NaCl-Lsg. hinzugesetzt wird. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, wird der Rückstand in Toluol gelöst und auf eine Kieselgelfritte aufgetragen. Durch Spülen mit PE und Eluieren des Chinoxalins mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden nach Trocknen am Rotationsverdampfer 31 mg (0.1 mmol, 79 %) 5,8-Bis-(2-hydroxyphenyl)chinoxalin **217** isoliert. Die spektroskopische Daten stimmen mit der unter Punkt 5.9.1 (Seite 317) beschriebenen Substanz überein.

### 5.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Polychinoxalinen mit einer OH-Gruppe pro Wiederholungseinheit (Basis Monomer 209 oder Monomer 218) (AAV 6)

*Hinweis: Für die Ansatzberechnung und die Bestimmung der Ausbeute wurde der chirale Rest des Initiators, der im Polymer verblieben ist, vernachlässigt.*

#### *Mit HCl in THF (AAV 6.1)*

In einem Kolben mit Rückflusskühler wird das Polymer in 0.5 - 1 mL THF/mg Eduktpolymer gelöst. Anschließend wird langsam mit einem Überschuss (100 – 500 Äq.) HCl als 6M Lösung versetzt, wobei eine Trübung der organischen Phasen zu beobachten ist. Diese verschwindet beim anschließenden Rühren bei einer Temperatur von 60 – 80°C. Nach der angegebenen Zeit wird abkühlen gelassen und das Polymer durch Zugabe von MeOH ausgefällt. Nach der Isolierung durch Zentrifugation wird das entschützte Polymer in wenig  $\text{CHCl}_3$  gelöst und aus 10 mL/mg Eduktpolymer Petrolether ausgefällt. Nach erneuter Zentrifugation wird das Polymer durch Lyophilisieren aus Benzol getrocknet. Das entschützte Polymer wird als gelber, lockerer Feststoff isoliert.

#### *Mit $\text{BF}_3$ -Etherat (AAV 6.2)*

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird das Polymer (1 Äq. bezogen auf den Gehalt zu entschützender Phenolgruppen) in 100 mL/mmol abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Überschuß von 100 Äq. destilliertem Anisol versetzt und mittels einer Eis-Kochsalz-Mischung auf Temperaturen unter -10°C gekühlt. Dann wird tropfenweise mit destilliertem  $\text{BF}_3$ -Etherat (ca. 10 Äq.) versetzt, wobei rasch ein Farbumschlag der gelben Lösung ins tief

rötliche beobachtet werden kann. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad sofort entfernt und die Reaktionslösung mindestens 3 h längstens über Nacht bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird dann auf 0°C abgekühlt und langsam mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase nochmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Im Fall des Bishexyloxy-substituierten Polymers wird mit Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL/(mg eingesetztes Polymer) Petrolether eingetroppt. Im Fall des Bishexyloxy-substituierten Polymers wird aus 10 mL/mg Eduktpolymer Methanol ausgefällt. Nach Zentrifugation wird das Polymer durch Lyophilisieren aus Benzol getrocknet. Das entschützte Polymer wird als gelber, lockerer Feststoff isoliert.

Gemäß *AAV 6.1* werden 24 mg poly-**209**<sub>40/1</sub> (JHS-204) in 20 mL THF mit 6 mL (36 mmol, 6 M, 510 Äq.) HCl für 25 h bei 80°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 16.9 mg poly-**209**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup> (79 %) isoliert. (JHS-214)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n = 7400$  g/mol;  $M_w = 8500$  g/mol;  $M_p = 8100$  g/mol; PDI = 1.15.

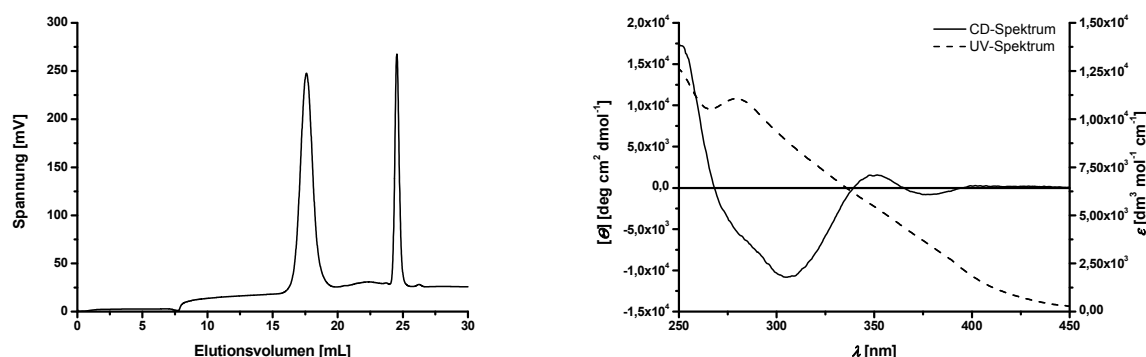


Abbildung 5-57: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 4 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

Gemäß *AAV 6.1* werden 43 mg poly-**209**<sub>120/1</sub> (JHS-251) in 20 mL THF mit 2 mL (12.5 mmol, 6 M, 100 Äq.) HCl für 25 h bei 60°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 28 mg poly-**209**<sub>120/1</sub><sup>OH</sup> (73 %) isoliert. (JHS-272)

GPC (THF, PS-Std) Das gemessene GPC-Chromatogramm konnte nicht ausgewertet werden.

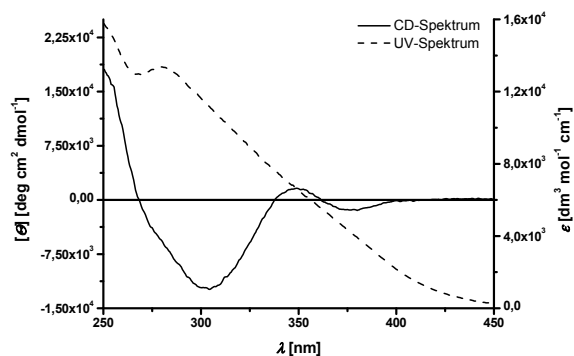


Abbildung 5-58: CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.32 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>120/1</sub><sup>OH</sup>.

Gemäß *AAV 6.1* werden 130 mg poly-**209**<sub>150/1</sub> (JHS-233) in 65 mL THF mit 6 mL (36 mmol, 6 M, 100 Äq.) HCl für 18 h bei 80°C umgesetzt. Die folgende <sup>1</sup>H-NMR-Analytik indizierte unvollständige Entschützung, sodass unter gleichen Bedingungen für weitere 6 h umgesetzt wird. Nach endgültiger Aufarbeitung (hier: Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegen ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg.) werden 54 mg poly-**209**<sub>150/1</sub><sup>OH</sup> (47 %) isoliert. (JHS-239)

**GPC** (THF, PS-Std) Das gemessene GPC-Chromatogramm konnte aufgrund der multimodalen Verteilung nicht ausgewertet werden.

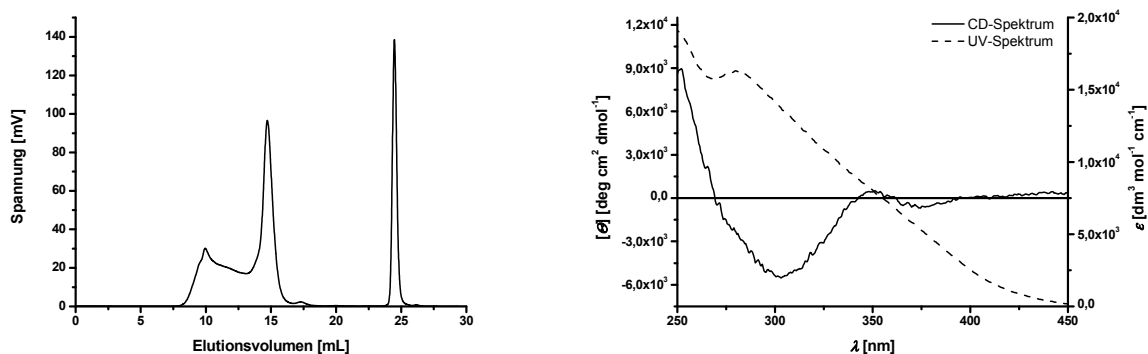


Abbildung 5-59: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.07 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>120/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach *AAV 6.2* werden 47 mg poly-**209**<sub>80/1</sub> (JHS-250) mit 500 µL (4.05 mmol, 30 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 1.3 mL Anisol (11.9 mmol, 88 Äq.) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 15 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung und präparativer GPC werden 20 mg poly-**209**<sub>80/1</sub><sup>OH</sup> (48 %) isoliert. (JHS-288)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n = 20000$  g/mol;  $M_w = 27000$  g/mol;  $M_p = 26000$  g/mol; PDI = 1.34.

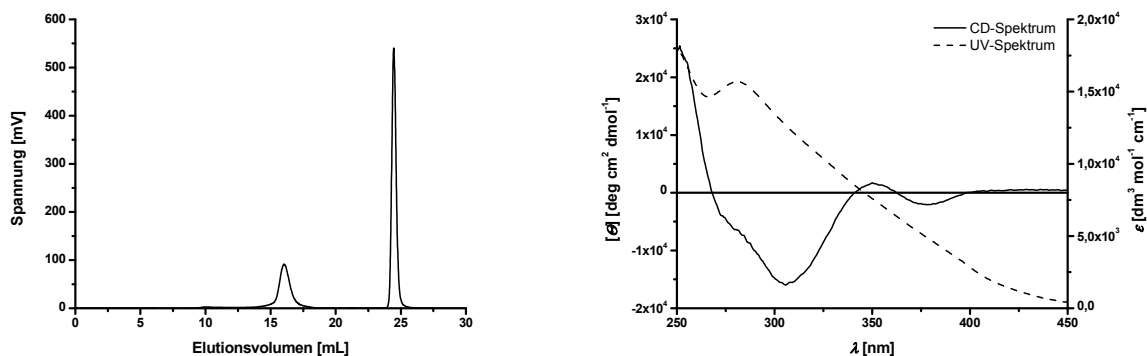


Abbildung 5-60: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.53 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>80/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach *AAV* 6.2 werden 85.8 mg poly-**209**<sub>40/1</sub> (JHS-249) mit 300  $\mu$ L (2.43 mmol, 9.8 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 2.73 mL (24.7 mmol, 100 Äq.) Anisol in 26 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für zweimal 2 h im Kältebad und 6 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 53 mg poly-**209**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup> (70 %) isoliert. (JHS-389)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n$  = 9600 g/mol;  $M_w$  = 11300 g/mol;  $M_p$  = 10400 g/mol; PDI = 1.18.

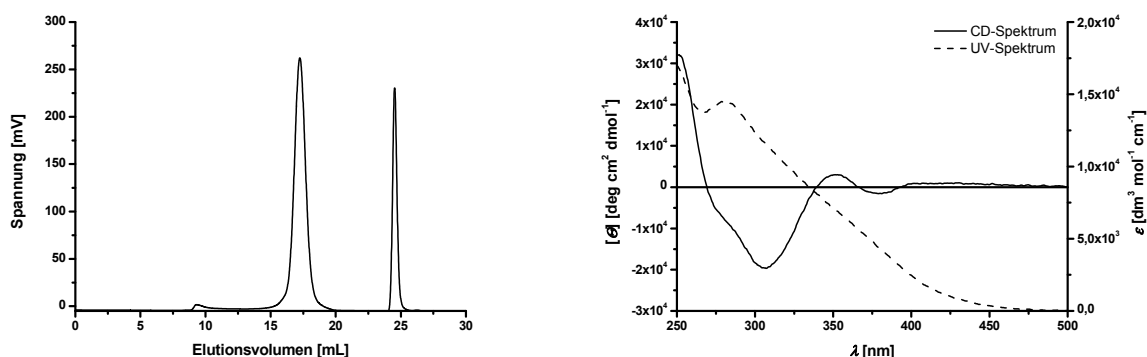


Abbildung 5-61: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.33 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach *AAV* 6.2 werden 52.2 mg poly-**209**<sub>60/1</sub> (JHS-221) mit 180  $\mu$ L (1.46 mmol, 9.8 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 1.6 mL (14.6 mmol, 98 Äq.) Anisol in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für zweimal 2 h im Kältebad und 6 h bei RT miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 19 mg poly-**209**<sub>60/1</sub><sup>OH</sup> (42 %) isoliert. (JHS-390)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n$  = 19900 g/mol;  $M_w$  = 29800 g/mol;  $M_p$  = 20700 g/mol; PDI = 1.49.

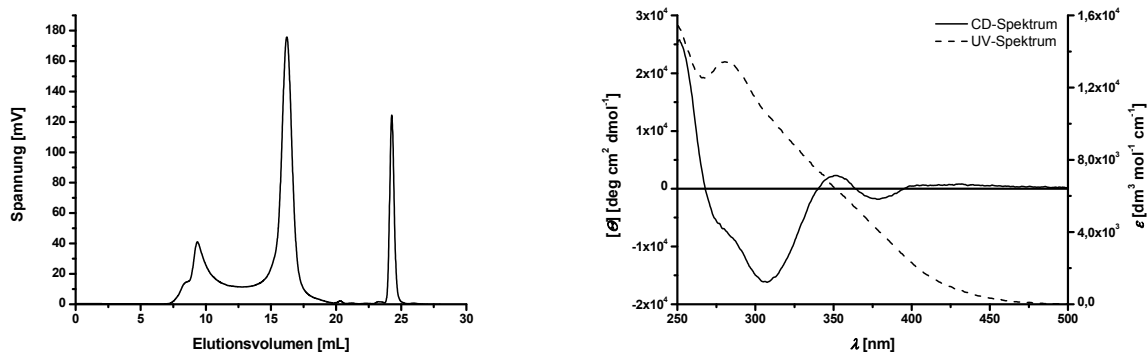


Abbildung 5-62: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.71 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>60/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach AAV 6.2 werden 212 mg poly-**209**<sub>40/1</sub> (JHS-395) mit 500  $\mu$ L (4.05 mmol, 6.6 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 6.7 mL (61.3 mmol, 100 Äq.) Anisol in 65 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 4 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 167 mg poly-**209**<sub>60/1</sub><sup>OH</sup> (90 %) isoliert. (JHS-411)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n$  = 5800 g/mol;  $M_w$  = 6500 g/mol;  $M_p$  = 6200 g/mol; PDI = 1.11.

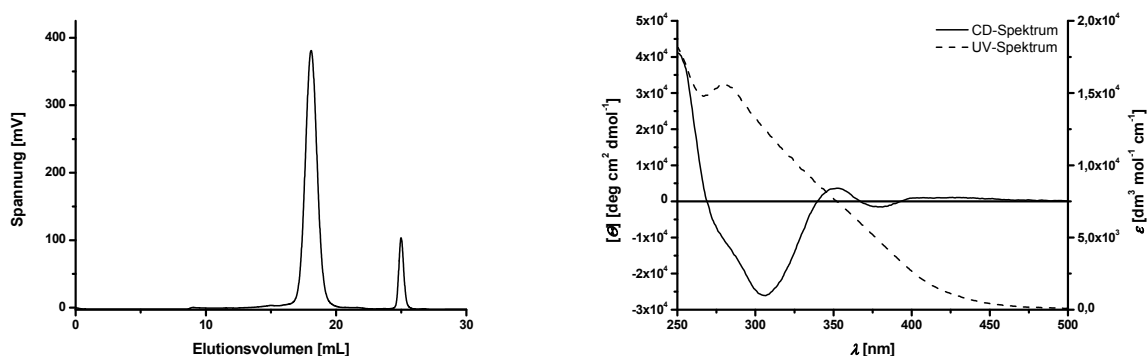


Abbildung 5-63: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.08 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**209**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach AAV 6.2 werden 20 mg poly-**218**<sub>40/1</sub> (JHS-425) mit 40  $\mu$ L (0.32 mmol, 7.7 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 450  $\mu$ L (4.12 mmol, 98 Äq.) Anisol in 400  $\mu$ L CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 3 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 16 mg poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup> (88 %) isoliert. (JHS-430)

GPC (THF, PS-Std)  $M_n$  = 13400 g/mol;  $M_w$  = 17400 g/mol;  $M_p$  = 18200 g/mol; PDI = 1.30.



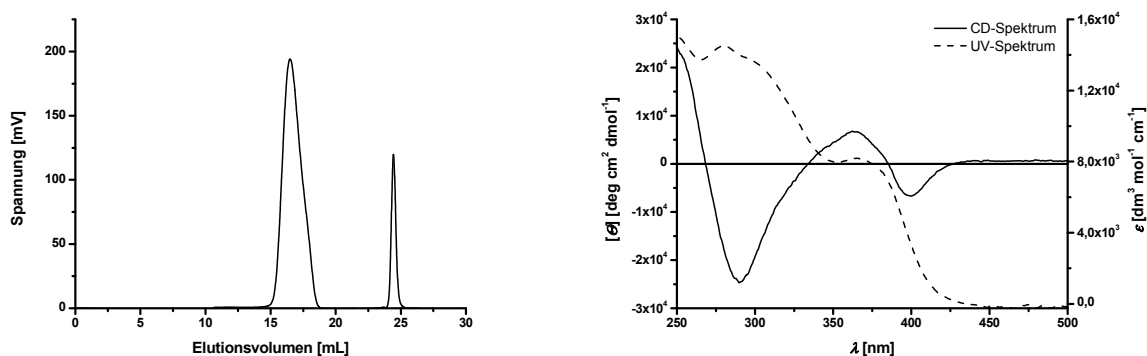


Abbildung 5-64: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.80 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach *AAV* 6.2 werden 93 mg poly-**218**<sub>40/1</sub> (JHS-427) mit 200  $\mu$ L (1.62 mmol, 8.3 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 2.2 mL (20.3 mmol, 104 Äq.) Anisol in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 5 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 16 mg poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup> (83 %) isoliert. (JHS-443)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n$  = 12000 g/mol;  $M_w$  = 14700 g/mol;  $M_p$  = 14900 g/mol; PDI = 1.21.

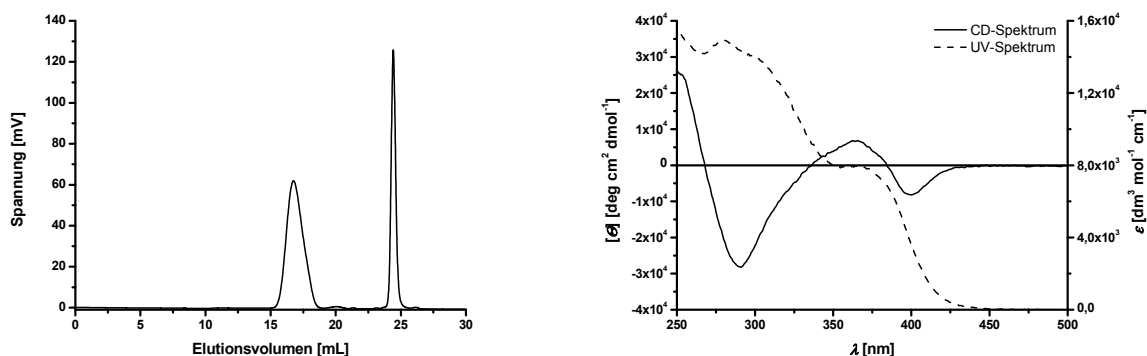


Abbildung 5-65: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.70 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach *AAV* 6.2 werden 106 mg poly-**218**<sub>40/1</sub> (JHS-454) mit 220  $\mu$ L (1.78 mmol, 8 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 2.5 mL (22.9 mmol, 103 Äq.) Anisol in 22 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 3 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 70 mg poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup> (72 %) isoliert. (JHS-466)

**GPC** (THF, PS-Std)  $M_n$  = 11200 g/mol;  $M_w$  = 15000 g/mol;  $M_p$  = 13500 g/mol; PDI = 1.34.

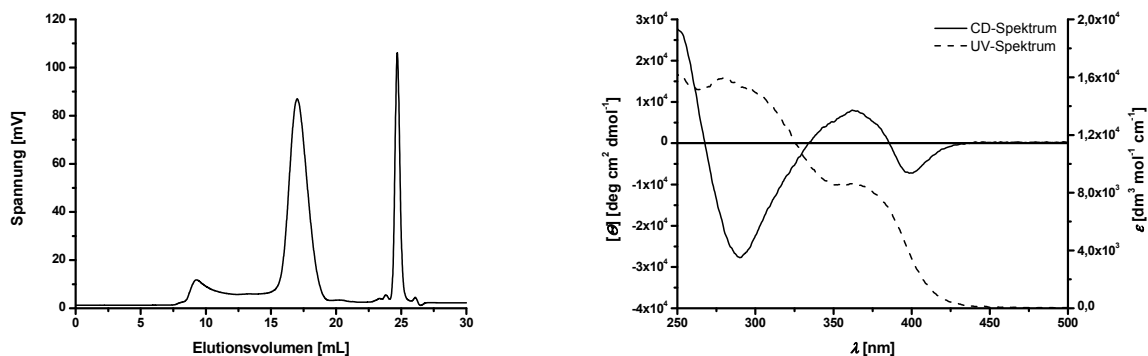


Abbildung 5-66: GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.81 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**218**<sub>40/1</sub><sup>OH</sup>.

### 5.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschützung von Polychinoxalinen mit zwei OH-Gruppen pro Wiederholungseinheit (Basis Monomer 241) (AAV 7)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird das Polymer (1 Äq. bezogen auf den Gehalt zu entschützender Phenolgruppen) in 240 mL/mmol abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Überschuß von 100 Äq. destilliertem Anisol versetzt und mittels einer Eis-Kochsalz-Mischung auf Temperaturen unter  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird tropfenweise mit destilliertem  $\text{BF}_3$ -Etherat (ca. 10 Äq.) versetzt, wobei rasch ein Farbumschlag der gelben Lösung ins tief rötliche beobachtet werden kann. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad sofort entfernt und die Reaktionslösung mindestens 3 h längstens über Nacht bei RT gerührt. Dabei wird das Ausfallen eines rötlichen Feststoffes beobachtet. Zur Aufarbeitung wird zunächst mit THF alles wieder in Lösung gebracht, dann auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam mit ges.  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ -Lsg. versetzt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Essigester extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in wenig THF angelöst und aus 2 mL/(mg eingesetztes Polymer) Petrolether eingetropft. Nach Zentrifugation wird erneut in wenig THF gelöst und aus 2 mL/(mg eingesetztes Polymer) Cyclohexan/THF (v/v 19/1) ausgefällt. Unter Anlösen in wenig abs. THF und wird durch Lyophilisieren aus Benzol getrocknet. Das entschützte Polymer wird als rotbrauner Feststoff isoliert.

Nach AAV 7 werden 105 mg poly-**241**<sub>20/1</sub> (JHS-587) mit 350  $\mu$ L (2.84 mmol, 11 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 3 mL (27.46 mmol, 106 Äq.) Anisol in 60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 4 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung (NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. wurde durch NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. ersetzt) werden 64 mg poly-**241**<sub>20/1</sub><sup>OH</sup> (78 %) isoliert. (JHS-592)

**GPC** (DMF, PS-Std)  $M_n = 3940000$  g/mol;  $M_w = 4170000$  g/mol;  $M_p = 3630000$  g/mol; PDI = 1.05.

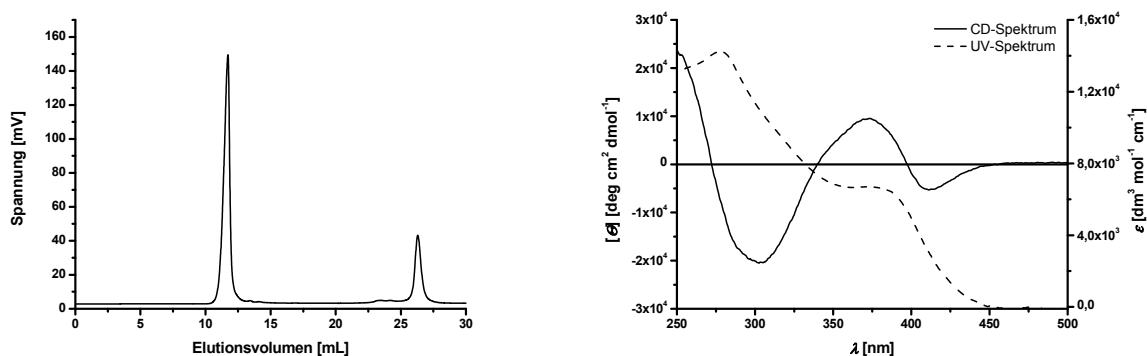


Abbildung 5-67: GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.55 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**241**<sub>20/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach AAV 7 werden 155 mg poly-**241**<sub>25/1</sub> (JHS-593) mit 460  $\mu$ L (3.73 mmol, 10 Äq.) BF<sub>3</sub>-Etherat und 4.2 mL (38.8 mmol, 102 Äq.) Anisol in 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 5 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 126 mg poly-**241**<sub>25/1</sub><sup>OH</sup> (quant.) isoliert. (JHS-610)

**GPC** (DMF, PS-Std)  $M_n = 421000$  g/mol;  $M_w = 549000$  g/mol;  $M_p = 396000$  g/mol; PDI = 1.30.

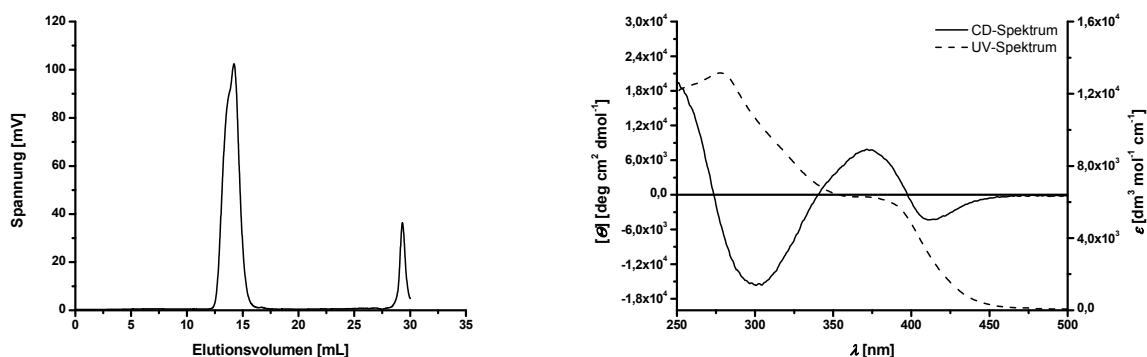


Abbildung 5-68: GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 1.87 mg/100 mL CHCl<sub>3</sub>) von poly-**241**<sub>25/1</sub><sup>OH</sup>.

Nach AAV 7 werden 168 mg poly-**241**<sub>20/1</sub> (JHS-606) mit 500  $\mu\text{L}$  (4.05 mmol, 9.85 Äq.)  $\text{BF}_3$ -Etherat und 4.6 mL (42.1 mmol, 102 Äq.) Anisol in 110 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  für 4 h miteinander umgesetzt. Nach Aufarbeitung werden 129 mg poly-**241**<sub>20/1</sub><sup>OH</sup> (97 %) isoliert. (JHS-625)

GPC (DMF, PS-Std)  $M_n = 262000$  g/mol;  $M_w = 325000$  g/mol;  $M_p = 305000$  g/mol; PDI = 1.24.

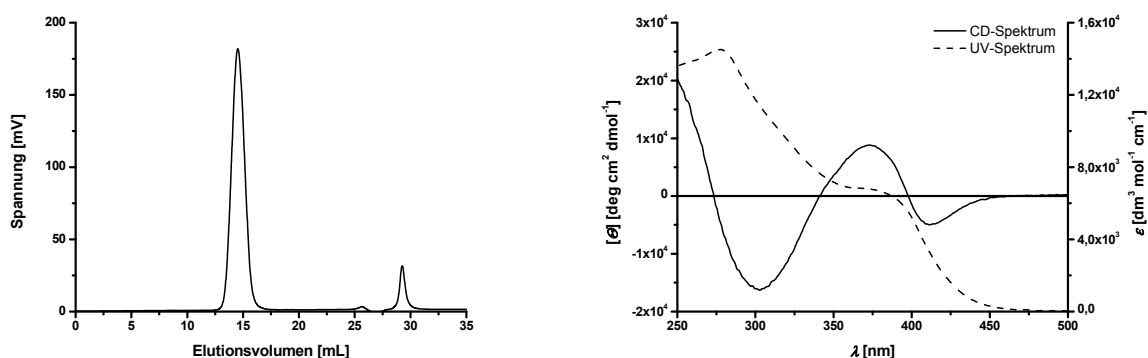


Abbildung 5-69: GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.43 mg/100 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**241**<sub>20/1</sub><sup>OH</sup>.

#### 5.7.4 Modifikation von phenolhaltigen Poly(chinoxalin-1,2-diyl)en

*Hinweis: Zur Ansatzberechnung wird das eingesetzte Polymer so aufgefasst, als ob es nur aus den phenolhaltigen Wiederholungseinheiten besteht.*

##### *Synthese des polymeren Phosphorsäurederivates*

Das verwendete THF wurde von LAH abdestilliert und zweimal entgast. In einem ausgeheizten Schlenk Kolben werden 70 mg (218.5  $\mu\text{mol}$ , 1 Äq. bezogen auf die Wiederholungseinheit) poly-**241**<sup>OH</sup> in 24 mL abs. THF vorgelegt. Zu der Lösung werden 240 mg (2.14 mmol, 9.8 Äq.) DABCO hinzugegeben, wobei die Lösung eine leichte rötliche Färbung annimmt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 440  $\mu\text{L}$  (152.7  $\mu\text{mol}$ , 65.6 mg/mL, 0.7 Äq.) Dichlorpent-3-ylphosphit **283** in abs. THF versetzt. Das Eisbad wird entfernt und die entstandene gelbe Suspension 1 h bei RT gerührt. Danach wird die Suspension erneut auf 0°C gekühlt und mit 420  $\mu\text{L}$  (103  $\mu\text{mol}$ , 33.6 mg/mL, 0.47 Äq.) Phosphortrichlorid in abs. THF versetzt. Das Eisbad wird wiederum entfernt und die

Suspension für eine weitere Stunde bei RT gerührt. Anschließend werden unter Eiskühlung 500  $\mu\text{L}$  (0.5 mmol, 1 mmol/mL, 2.3 Äq.) Iod in THF/Wasser (2/1, v/v) zugefügt und die Mischung wieder auf RT erwärmt. Durch Zugabe von 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  werden alle ausgefallenen Salze in Lösung gebracht und mit einer Spatelspitze  $\text{NaHSO}_3$  überschüssiges Iod zerstört. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel komplett entfernt und der Rückstand in ca. 8 mL DMSO aufgenommen. Die Lösung wird in 100 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. eingetropft und das ausgefallene Material durch Zentrifugation abgetrennt. Der Rückstand wird in 40 mL DMSO/THF (1/1, v/v) aufgenommen, von ungelösten Material abpipettiert und in 200 mL 0.5 M Zitronensäure in Wasser eingetropft. Nach Zentrifugation wird das ausgefallene Material in 100 mL Essigester und 4 mL Methanol aufgenommen, mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 8 mL DMSO aufgenommen, über einen Spritzenfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) filtriert und in 200 mL  $\text{CHCl}_3/\text{PE}$  (3/1, v/v) eingetropft. Nach erneuter Zentrifugation wird das isolierte Material im Exsikkator getrocknet. Es werden 50 mg poly-**284**-co-**285** als orange-rötlicher Feststoff isoliert. (JHS-632)

GPC (DMF, PS-Std)  $M_n = 287000$  g/mol;  $M_w = 420000$  g/mol;  $M_p = 477000$  g/mol; PDI = 1.47.

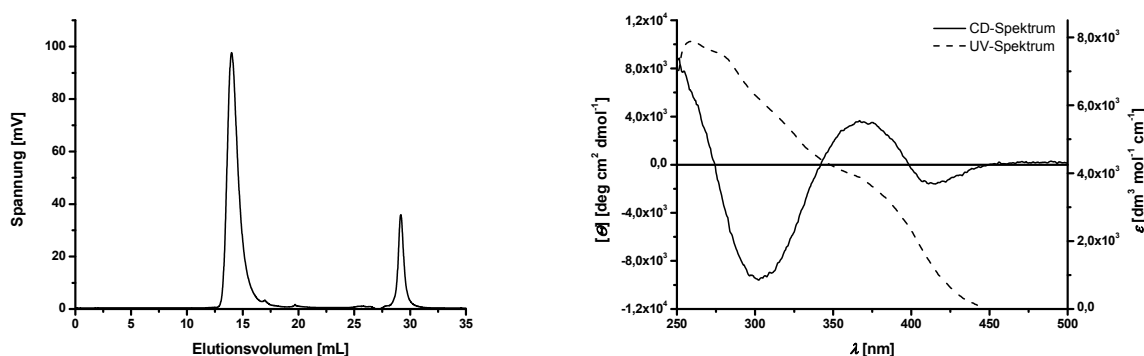


Abbildung 5-70: GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF) und CD- und UV-VIS-Spektrum (rechts, 2.18 mg/100 mL ( $\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$  96/4, v/v)) von poly-**284**-co-**285**.

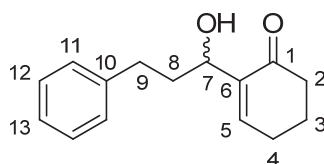
---

## 5.8 Katalyseexperimente

*Hinweis: Zur Ansatzberechnung wird das eingesetzte Polymer so aufgefasst, als ob es nur aus den phenolhaltigen Wiederholungseinheiten besteht.*

### 5.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Morita-Baylis-Hillman-Reaktion zwischen 3-Phenylpropionaldehyd **223** und 2-Cyclohexen-1-on **224**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[21, 145]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkfinger der Katalysator (0.1 Äq.) in 1 mL/mmol abs. THF, bezogen auf die eingesetzte Menge an Aldehyd, vorgelegt. Die resultierende Lösung wird auf -78°C abgekühlt und nacheinander mit destilliertem 2-Cyclohexen-1-on **224** (2.1 Äq.), Tributylphosphan (2.05 Äq.) und destilliertem 3-Phenylpropionaldehyd (1 Äq.) **223** versetzt. Danach wird der Schlenkfinger in einen auf 0°C temperiertes Kältebad transferiert und für eine ausgewählte Zeit gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt direkt durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 9/1 nach PE/EE 3/1) gereinigt. Bei Reaktionen mit einem Polychinoxalin als Katalysator besteht die Option, durch Eintropfen der Reaktionsmischung in PE/MTBE (1/2, v/v, ca. 10 mL pro 1 mg eingesetztes Polymer) den Katalysator weitestgehend zurück zu gewinnen. In diesem Fall wird nach Zentrifugation die überstehende Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt und das resultierende Rohprodukt ebenfalls durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Produkt 2-(1-Hydroxyphenylpropyl)-2-cyclohexen-1-on **225** wird als farbloses bis leicht gelbliches Öl isoliert. Der Enantiomerenüberschuß wird mittels chiraler HPLC (Chiralcel OD, Hexan/Isopropanol 90/10, Retentionszeiten  $t_R = 8.4$  min und  $t_R = 10.2$  min) bestimmt. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind der Tabelle 3-12, Seite 127 und Tabelle 3-17, Seite 159 zu entnehmen.



**225**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.90-2.13 (m, 3-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>), 2.38-2.52 (m, 4-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>), 2.711 (ddd, 2a-H), 2.870 (ddd, 2b-H), 3.009 (br s, OH-H), 4.34-4.42 (m, 7-H), 6.914 (t, 5-H), 7.18-7.40 (m, 11-H<sub>2</sub>, 12-H<sub>2</sub>, 13-H).

<sup>2</sup>*J*<sub>2a,2b</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2a,3(cis)</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2a,3(trans)</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2b,3(cis)</sub> = 5.8 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2b,3(trans)</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 4.2 Hz.

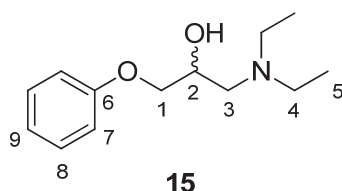
### 5.8.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Epoxidöffnung von Phenylglycidylether **13** mit Diethylamin

*In 2-Butanon als Lösungsmittel*

In Anlehnung an die Literatur<sup>[16]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben Phenylglycidylether **13** (1 Äq.) in 5 mL/mmol trockenen 2-Butanon vorgelegt. Die Lösung wird dann nacheinander mit destilliertem Diethylamin **14** (1.46 Äq.) und dem Katalysator (0.1 Äq.) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 30°C temperiert und für eine ausgewählte Zeitspanne unter gas- und/oder dünnschichtchromatographischer Reaktionsverfolgung gerührt. Zur Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 5/1 + 1 % DMEA nach PE/EE 3/1 + 1 % DMEA) gereinigt. Bei Reaktionen mit einem Polychinoxalin als Katalysator besteht die Option, durch Eintropfen einer Lösung des Rohproduktes in CHCl<sub>3</sub> in PE (ca. 2 mL pro 1 mg eingesetztes Polymer) den Katalysator weitestgehend zurück zu gewinnen. In diesem Fall wird nach Zentrifugation die überstehende Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und das resultierende Rohprodukt ebenfalls durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Produkt 3'-Diethylamino-2'-hydroxypropoxybenzol **15** wird als gelbes Öl isoliert. Der Enantiomerenüberschuß wird mittels chiraler HPLC (Chiralcel OD-H, Hexan/Isopropanol 95/5, Retentionszeiten *t*<sub>R</sub> = 8.9 min und *t*<sub>R</sub> = 14.3 min) bestimmt. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind Tabelle 3-13, Seite 130 und der Abbildung 3-38, Seite 131 zu entnehmen.

### Reaktion unter neat-Bedingungen

In Anlehnung an die Literatur<sup>[150]</sup> wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben der Katalysator (0.04 Äq.) vorgelegt. Dieser wird dann nacheinander mit Phenylglycidylether **13** (1 Äq.) und destilliertem Diethylamin **14** (1.46 Äq.) versetzt. Anschließend wird die Reaktionslösung bei Raumtemperatur für eine ausgewählte Zeitspanne unter gas- und/oder dünnschichtchromatographischer Reaktionsverfolgung gerührt. Zur Beendigung wird die Reaktionsmischung mit Ether verdünnt und direkt flashchromatographisch gereinigt (siehe oben). Die Ergebnisse dieser Katalyseexperimente sind der Tabelle 3-13, Seite 130 und der Abbildung 3-39, Seite 132 zu entnehmen.



<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.050 (t, 5-H<sub>6</sub>), 2.490-2.740 (m, 3-H<sub>2</sub>, 4-H-4), 3.850 (br s, OH), 3.910-4.060 (m, 1-H<sub>2</sub>, 2-H), 6.900-6.980 (m, 7-H<sub>2</sub>, 9-H), 7.245-7.320 (m, 8-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 11.96 (5-C), 47.17 (4-C), 55.92 (3-C), 65.91 (2-C), 70.41 (1-C), 114.53 (7-C), 120.83 (9-C), 129.40 (8-C), 158.82 (6-C),

### 5.8.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Diels-Alder-Reaktion zwischen Zimtaldehyd 6 und Cyclopentadien 7

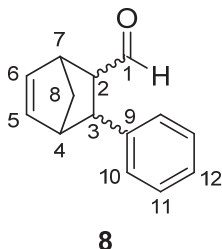
#### Katalysatorpräparation<sup>[101, 151c]</sup>

In einem ausgeheizten Schlenkfinger wird der phenolhaltige Ligand (0.1 Äq.) in 5 mL/mmoll abs. THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Mittels einer Spritze wird eine Lösung von AlMe<sub>2</sub>Cl (0.05 Äq., 0.9 mmol/mL in Heptan) hinzugefügt, sodass [Al]/[OH] = 1/2 gilt. Die Lösung wird für 3 h bei 0°C gerührt, wobei mit phenolischen Liganden eine charakteristische Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet.



### Durchführung des Katalyseexperimentes<sup>[101, 151c]</sup>

Danach wird der Al-Komplex in 1 mL/mmol abs. DCM aufgenommen und der Schlenkkolben in ein temperiertes Kältebad der Temperatur 0°C transferiert. Bei dieser Temperatur werden destillierter Zimtaldehyd **6** (1 Äq.) und frisch gecracktes Cyclopentadien (3 Äq.) **7** zugegeben. Wenn die Reaktion mittels GC verfolgt werden soll, wird zusätzlich noch *n*-Decan als Standard zugesetzt. Die Reaktionslösung wird für eine ausgewählte Zeitspanne gerührt, wobei der Reaktionsverlauf gas- und/oder dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Zur Beendigung der Reaktion wird mit wenig MeOH versetzt und unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird direkt flashchromatographisch an Kieselgel (PE/E 15/1 nach PE/E 10/1) gereinigt. Bei Reaktionen mit einem Polychinoxalin als Liganden besteht die Option, durch Eintropfen einer Lösung des Rohproduktes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in PE (ca. 2 mL pro 1 mg eingesetztes Polymer) den Liganden weitestgehend zurück zu gewinnen. In diesem Fall wird nach Zentrifugation die überstehende Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und das resultierende Rohprodukt ebenfalls durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Produkt 3-Phenylbicyclo[2.2.1]hex-5-en-2-carboxyaldehyd **8** wird als farbloses Öl, im Fall von ligandenfreien Katalyseexperimenten als leicht gelbliches Öl, isoliert. Das endo/exo-Verhältnis wird anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmt ( $CHO_{\text{endo}} = 9.60 \text{ ppm (d)}$ ,  $CHO_{\text{exo}} = 9.91 \text{ ppm (d)}$ <sup>[204]</sup>).



#### endo-**8**

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.629 (dq, 8a-H), 1.79-1.84 (m, 8b-H), 2.988 (ddd, 2-H), 3.098 (dd, 3-H), 3.11-3.15 (m), 3.31-3.36 (m) ( $\Sigma$  4-H, 7-H), 6.179 (dd), 6.428 (dd) ( $\Sigma$  5-H, 6-H), 7.13-7.37 (m, 10-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>, 12-H), 9.608 (d, 1-H).

<sup>2</sup>*J*<sub>8a,8b</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>1,2</sub> = 2.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2,3</sub> = 5.0 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>2,7</sub> = 3.4 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> = 1.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 5.7 Hz.

*exo*-**8**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.563 (dq, 8a-H), 1.60-1.65 (m, 8b-H), 2.600 (dt, 2-H), 3.20-3.25 (m), 3.70-3.75 (m) ( $\Sigma$  3-H, 4-H, 7-H), 6.05-6.10 (m), 6.32-6.36 (m) ( $\Sigma$  5-H, 6-H), 7.12-7.35 (m, 10-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>, 12-H), 9.927 (d, 1-H).

*Bestimmung des Enantiomerenüberschusses nach Reduktion zum korrespondierenden Alkohol*

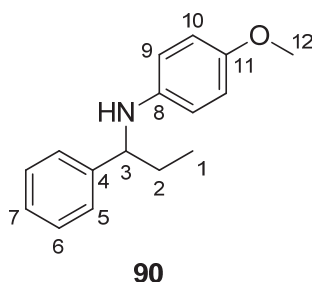
Ein Aliquot des isolierten 3-Phenylbicyclo[2.2.1]hex-5-en-2-carboxyaldehyd **8** wird in 4 mL/mmol MeOH vorgelegt und unter Kühlung mit einem Wasserbad portionsweise mit insgesamt 3 Äq. Natriumborhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (ca. 25 min) und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Ether und Wasser aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase nochmals mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird über ein Pad aus Celite<sup>®</sup> filtriert und unter verminderten Druck das Lösungsmittel entfernt. Der Enantiomerenüberschuß wird mittels chiraler HPLC (Chiralcel OD-H, Hexan/Isopropanol 85/15, Retentionszeiten *endo*-Isomer:  $t_R$  = 10.2 min und  $t_R$  = 14.5 min; *exo*-Isomer  $t_R$  = 11.9 min und  $t_R$  = 15.1 min bzw. Hexan/Isopropanol 95/5, Retentionszeiten *endo*-Isomer:  $t_R$  = 12.8 min und  $t_R$  = 21.1 min; *exo*-Isomer  $t_R$  = 13.6 min und  $t_R$  = 21.8 min) bestimmt. Es wurde nur der Enantiomerenüberschuß der Hauptkomponente (*endo*-Isomer) bestimmt, da der Wert für das geringer populierte *exo*-Isomer zu stark fehlerbehaftet ist.

Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind der Tabelle 3-14, Seite 135 und der Abbildung 3-40, Seite 136 zu entnehmen.

#### **5.8.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion von *N*-(1-Phenylpropyliden)-*p*-anisidin **88** mit Hantzsch Dihydropyridin **89****

Das verwendete THF wurde von LAH abdestilliert, verwendetes Benzol wurde von Natrium/Benzophenon abdestilliert und 24 h über Molsieb 3 Å gelagert.

In Anlehnung an die Literatur<sup>[170-171]</sup> werden in einem Mikrowellenröhrchen *N*-(1-Phenylpropyliden)-*p*-anisidin **88** (1 Äq.), Hantzsch Dihydropyridin **89** (1 Äq.) und der Katalysator (0.1 Äq.) vorgelegt. Das Röhrchen wird mit Argon gespült und verschlossen. Die Feststoffe werden in 10 mL/mmol abs. Benzol/THF (7/1, v/v) aufgenommen und auf 75°C erhitzt. Die Reaktionslösung, im Falle von Katalysator poly-**284**–co-**285** eine trübe Reaktionsmischung, wird für 3.5 h gerührt und dann abgekühlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem



Druck entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 20/1) gereinigt. *N*-(*p*-Methoxyphenyl)-phenylpropylamin **90** wird als gelbes Öl isoliert. Die Ergebnisse der Katalyseexperimente sind Tabelle 3-18, Seite 164 zu entnehmen.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm) = 0.953 (t, 1-H<sub>3</sub>), 1.71-1.93 (m, 2-H<sub>2</sub>), 3.500 (br s, NH), 3.694 (s, 12-H<sub>3</sub>), 4.163 (t, 3-H), 6.481 (dt, AB, 9-H<sub>2</sub>), 6.691 (dt, AB, 10-H<sub>2</sub>), 7.18-7.37 (m, 5-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>, 7-H).

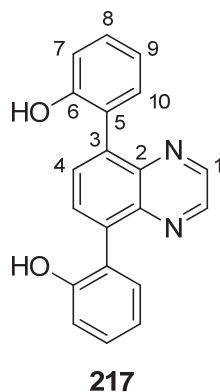
<sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 7.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 6.7 Hz.

## 5.9 Synthese weiterer benötigter Referenzsubstanzen, Reagenzien und weitere Reaktionen

### 5.9.1 5,8-Bis-(2-hydroxyphenyl)chinoxalin 217

In Anlehnung an die Literatur<sup>[189a]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler 790 mg (2.74 mmol, 1 Äq.) 5,8-Dibromchinoxalin **314** in 25 mL Dioxan gelöst. Zu der Lösung werden nacheinander 0.98 g (2.74 mmol, 1 Äq.) 2-Hydroxyphenylboroxin **182**, 93 mg (0.13 mmol, 0.05 Äq.) PEPPSI-IPr<sup>TM</sup> **126** und 2.27 g (16.4 mmol, 6 Äq.) Kaliumcarbonat gelöst in 17 mL Wasser hinzugefügt. Ein Argonballon wird aufgesetzt und die Apparatur mit Argon gespült. Die Reaktionslösung wird dann 6 h unter Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mittels Dünnschichtchromatographie zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 2N HCl angesäuert und viermal mit je 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden dann viermal mit 50 mL 2N NaOH ausgeschüttelt. Der basische Auszug wird unter Kühlung mit einem Eisbad mit 2N HCl angesäuert und der ausfallende gelbe Feststoff abgesaugt. Dieser Feststoff wird erneut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die organische Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach

zweimaliger Kristallisation aus Toluol werden 521 mg (1.65 mmol, 60 %) 5,8-Bis-(2-hydroxyphenyl)chinoxalin **217** als goldgelber Feststoff isoliert. (JHS-MH-08)



$R_F = 0.36$  (PE/EE 1/1).

**Smp.:** °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 6.912 (dt, 9- $\text{H}_2$ ), 6.983 (dd, 7- $\text{H}_2$ ), 7.22-7.29 (m, 8- $\text{H}_2$ , 10- $\text{H}_2$ ), 7.788 (s, 4- $\text{H}_2$ ), 8.845 (s, 1- $\text{H}_2$ ), 9.267 (s, ( $\text{OH}$ ) $_2$ ).

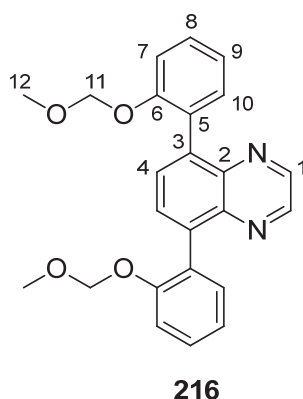
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 115.48 (7-C), 118.49 (9-C), 125.88 (5-C), 128.65 (CH), 130.55 (CH), 131.91 (4-C), 137.78 (3-C), 140.86 (2-C), 144.17 (1-C), 155.14 (6-C).

**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 314 (95,  $[\text{M}]^+$ ), 297 (100,  $[\text{M-OH}]^+$ ).

<b>EA</b> ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ) (%)	ber.:	C 76.42	H 4.49	N 8.91
	gef.:	C 76.57	H 4.531	N 8.747

### 5.9.2 5,8-Bis-(2-methoxymethyloxyphenyl)chinoxalin 216

In Anlehnung an die Literatur<sup>[140]</sup> werden 200 mg (0.64 mmol, 1 Äq.) 5,8-Bis-(2-hydroxyphenyl)chinoxalin **217** gelöst in 5 mL abs. DMF langsam und unter Kühlung mittels eines Eisbades auf 60 mg (2.5 mmol, 3.9 Äq.) Natriumhydrid in 5 mL abs. DMF zugetropft. Die resultierende rote Lösung wird noch 10 min gerührt und danach tropfenweise mit 200 µL (2.63 mmol, 4.1 Äq.) Methoxymethylchlorid versetzt. Danach wird das Eisbad entfernt und die gelbliche Lösung unter Kontrolle des Reaktionsfortschrittes mittel Dünnschichtchromatographie noch 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 5 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. beendet und mit 10 mL ges. NaCl-Lsg. und 10 mL Wasser verdünnt. Anschließend wird zweimal mit je 20 mL Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 4/1 nach PE/EE 1/1) gereinigt. Die gesammelten Säulfraktionen werden aus 2 mL Essigester und 4 mL PE umkristallisiert. Es werden 174 mg (0.43 mmol, 67 %) 5,8-Bis-(2-methoxymethyloxyphenyl)chinoxalin **216** als blassgelbe Nadeln erhalten. (JHS-230)



$R_F = 0.16$  (PE/EE 2/1).

**Smp.:** 137°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 3.295 (s, 12-H<sub>6</sub>), 5.049 (s, 11-H<sub>4</sub>), 7.187 (dt, 9-H<sub>2</sub>), 7.31-7.35 (m, 7-H<sub>2</sub>), 7.429 (d, 10-H<sub>2</sub>), 7.443 (dt, 8-H<sub>2</sub>), 7.813 (s, 4-H<sub>2</sub>), 8.792 (s, 1-H<sub>2</sub>).  
 $^3J_{8,9} = 7.4$  Hz,  $^3J_{9,10} = 7.4$  Hz,  $^4J_{8,10} = 1.8$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 56.03 (12-C), 95.24 (11-C), 115.52 (7-C), 122.01 (9-C), 129.13 (5-C), 129.62 (CH), 130.78 (CH), 132.03 (CH), 138.33 (3-C), 141.74 (2-C), 144.13 (1-C), 155.41 (6-C).

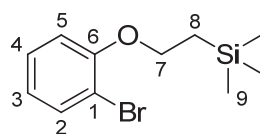
**EI-MS:** m/z (I %) = 402 (33, [M]<sup>+</sup>), 341 (96, [M-OCH<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 326 (84, [M<sub>341</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 325 (100, [M<sub>326</sub>-H]<sup>+</sup>), 309 (77, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-OCH<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>), 295 (48, [M<sub>309</sub>-OCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 45 (72, [M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EA</b> (C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ( %)	ber.:	C 71.63	H 5.51	N 6.96
	gef.:	C 71.40	H 5.509	N 6.921

### 5.9.3 2-(Trimethylsilylethyloxy)phenylboronsäure **205**

#### 5.9.3.1 2-(Trimethylsilylethyloxy)brombenzol **206**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[127]</sup> werden in einem 2-Halskolben mit Rückflusskühler 2.80 g (9.90 mmol, 1 Äq.) 2-Iodbrombenzol **201**, 2.30 g (19.45 mmol, 1.97 Äq.) β-TMS-Ethanol **190**, 190 mg (1.00 mmol, 0.1 Äq.) Kupfer(I)-iodid, 360 mg (2.00 mmol, 0.2 Äq.) 1,10-Phenanthrolin und 6.39 g (19.61 mmol, 1.98 Äq.) Cäsiumcarbonat in 5 mL Toluol vorgelegt. Die Suspension wird unter DC-Kontrolle für 22 h bei 110°C gerührt. Trotz unvollständigem Umsatz wird die Reaktion abgebrochen und die Anorganika durch Filtration über ein Pad aus Celite® entfernt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Mittels Chromatographie an Kieselgel (PE pur) kann lediglich restliches β-TMS-Ethanol **190** abgetrennt werden. Auch durch eine folgende Kugelrohrdestillation kann restliches 2-Iodbrombenzol **201** nicht von dem Produkt 2-(Trimethylsilylethyloxy)brombenzol **206** abgetrennt werden. Es werden so 2.15 g (6.77 mmol, 68 %, Reinheit 86 % nach NMR) 2-(Trimethylsilylethyloxy)brombenzol **206** als farbloses Öl erhalten. (JHS-388)



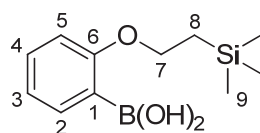
**206**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 0.107 (s, 9- $\text{H}_9$ ), 1.183-1.250 (m, 8- $\text{H}_2$ ), 4.110-4.185 (m, 7- $\text{H}_2$ ), 6.812 (ddd, 3-H), 6.884 (dd, 5-H), 7.245 (ddd, 4-H), 7.536 (dd, 2-H).

$^3J_{2,3} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{3,4} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{4,5} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{2,4} = 1.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{3,5} = 1.4 \text{ Hz}$ .

### 5.9.3.2 2-(Trimethylsilylethoxy)phenylboronsäure **205**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[205]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 1.80 g (5.67 mmol, Reinheit 86 %, 1 Äq.) 2-(Trimethylsilylethoxy)brombenzol **206** in 28 mL abs. THF vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann wird langsam 2.12 g (8.03 mmol, 3.79 mmol/g, 1.42 Äq.) *n*-Butyllithium mittels einer Spritze zugetropft und die leicht gelbliche Lösung für 20 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend werden 2.30 mL (20.25 mmol, 3.57 Äq.) destillierter Borsäuretrimethylester hinzugesetzt und der Lösung das Auftauen auf Raumtemperatur ermöglicht. Anschließend wird unter Kühlung mit einem Eisbad langsam mit 25 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 20 mL MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und diese wässrige Phase mit 10 mL MTBE rückextrahiert. Nach Trocknung der organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 1.41 g eines leicht gelblichen Feststoffes als Rohprodukt erhalten. Sukzessive Kristallisation aus *n*-Hexan liefern 786 mg (3.30 mmol, 58 %) 2-(Trimethylsilylethoxy)phenylboronsäure **205** als farblosen Festkörper. (JHS-543)



**205**

**Smp.:**  $86.5\text{--}87^\circ\text{C}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 0.068 (s, 9-H<sub>9</sub>), 1.10-1.16 (m, 8-H<sub>2</sub>), 4.10-4.15 (m, 7-H<sub>2</sub>), 6.924 (ddd, 3-H), 7.000 (br d, 5-H), 7.367 (ddd, 4-H), 7.587 (dd, 2-H), 7.668 (s, B(OH)<sub>2</sub>).

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>2,4</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 0.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = -1.40 (9-C), 17.32 (8-C), 65.50 (7-C), 111.49 (5-C), 120.27 (3-C), 131.69 (4-C), 135.47 (2-C), 162.90 (6-C), 1-C nicht beobachtet.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3374 (OH), 2954 (CH), 2897 (CH), 1603, 1487, 1456, 1351, 1251 (CO), 1233, 1180, 1163 (CO), 1051, 1021 (CO), 999, 839, 755 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS:** m/z (I %) = 238 (1, [M]<sup>+</sup>), 210 (14, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 195 (42, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 177 (96, [M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 73 (100, [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

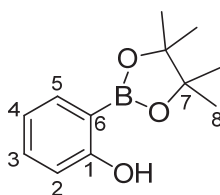
<b>EA</b> (C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> BO <sub>3</sub> Si) (%)	ber.:	C 55.47	H 8.04
	gef.:	C 55.48	H 8.078

**Kristallstrukturdaten** siehe Kapitel 6.5.

#### 5.9.4 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol **272**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[206]</sup> werden in einem Rundkolben 6.93 g (19.26 mmol, 1 Äq.) *ortho*-Hydroxyphenylboronsäureanhydrid **182** und 7.03 g (59.52 mmol, 3.09 Äq.) Pinakol in 200 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wird zunächst 1 h bei RT gerührt, wobei ein Teil gelöst wird. Danach wird für 3.5 h am Wasserabscheider erhitzt, bis keine Abscheidung weiteren Reaktionswassers erkennbar ist. Über einen Faltenfilter werden unlösliche Bestandteil abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird einer fraktionierende Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen, wobei als Fraktion von 108-114°C 10.24 g (46.53 mmol, 80 %) 2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol **272** als farbloses Öl übergehen. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit einer gekauften Probe überein. (JHS-559)





**272**

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm) = 1.374 (s, 8-H<sub>12</sub>), 6.88-6.91 (m, 2-H, 4-H), 7.375 (ddd, 3-H), 7.616 (dd, 5-H), 7.795 (d, OH).

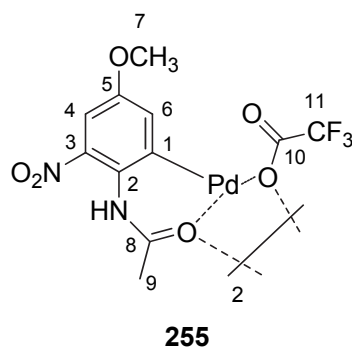
### 5.9.5 Explizite C-H-Aktivierungsversuche an 4-Methoxy-2-nitroacetanilid **252**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[158, 161, 163b]</sup> werden in zwei Mikrowellenröhrchen jeweils 42 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) 4-Methoxy-2-nitroacetanilid **252**, und 44.9 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Palladiumacetat und 38 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat vorgelegt. Die vorgelegten Feststoffe werden in 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[163b]</sup> bzw. in 0.4 mL Trifluoressigsäure<sup>[158, 161]</sup> gelöst und zunächst bei RT gerührt. Im Falle von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel kann rasch das Ausfallen eines gelben Feststoffes beobachtet werden und die Suspension wird über Nacht gerührt. Das Mikrowellenröhrchen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel wird nach Ablauf von einer Stunde auf 60°C erhitzt, wobei hier auch wieder das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet wird. Auch diese Suspension wird über Nacht bei der angegebenen Temperatur gerührt.

Zur Beendigung der Reaktion wird der Feststoff abfiltriert, mit Ether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Im Falle von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel werden 71 mg (0.08 mmol, 82 %) des dimeren Trifluoressigsäure-verbrückten Pd-Komplexes **255** als gelber Feststoff isoliert.

(JHS-499-3)



**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, angegeben für die gezeigte Hälfte des Dimers)  $\delta$  (ppm) = 2.369 (s, 9- $\text{H}_3$ ), 3.794 (s, 7- $\text{H}_3$ ), 7.260-7.340 (m, 4-H, 6-H), 11.297 (s, NH).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz)  $\delta$  (ppm) = 22.07 (9-C), 55.84 (7-C), 107.42 (4-C), 119.62 (br,  $\text{C}_q$ ) 125.08 (br, 6-C), 139.91 (br,  $\text{C}_q$ ), 154.52 (br,  $\text{C}_q$ ), 171.42 (br,  $\text{C}_q$ ), 1-C, 10-C, 11-C nicht beobachtet.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 282 MHz)  $\delta$  (ppm) = -73.5.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436, 1694, 1620, 1500, 1346, 1208, 1047, 839, 804, 724  $\text{cm}^{-1}$ .

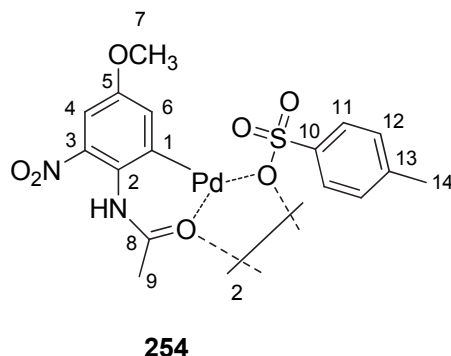
**EI-MS:**  $m/z$  (I %) = 858 (<1,  $[\text{M}]^+$ ), 524 (<1,  $[\text{M}_{428} + \text{FC}_3\text{CO-H}]^+$ , “Dimer”), 428 (<1,  $[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}]^+$ , “Monomer”), 210 (3,  $[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4]^+$ ), 168 (17,  $[\text{M}_{210} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{H}]^+$ ), 97 (7,  $[\text{CF}_3\text{CO}]^+$ ), 69 (100,  $[\text{CF}_3]^+$ ), 45 (93,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ ).

**EI-HRMS** (angegeben für das Fragmentation  $[\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Pd}]^+$  (“Monomer”) aufgrund der Fragmentierung des “Dimers”)

ber.: 427.9447

gef.: 427.93981

Im Falle von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Lösungsmittel werden 91 mg (0.09 mmol, 94 %) des dimeren *p*-Toluolsulfonsäure-verbrückten Pd-Komplexes **254** als gelbgrünlicher Feststoff isoliert.  
(JHS-499-2)



**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz, angegeben für die gezeigte Hälfte des Dimers) δ (ppm) = 2.283 (s, 9-H<sub>3</sub>), 2.434 (s, 14-H<sub>3</sub>), 3.800 (s, 7-H<sub>3</sub>), 7.080-7.140 (m, 11-H<sub>2</sub>), 7.358 (d), 7.412 (d) (Σ 4-H, 6H), 7.44-7.50 (m, 12-H<sub>2</sub>), 11.513 (s, NH).  
<sup>4</sup>J<sub>4,6</sub> = 2.6 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ (ppm) = 20.79 (14-C), 22.13 (9-C), 55.97 (7-C), 107.67 (4-C), 118.97 (C<sub>q</sub>), 125.14 (6-C), 125.49 (11-C), 128.04 (12-C), 137.55 (C<sub>q</sub>), 139.87 (C<sub>q</sub>), 145.81 (C<sub>q</sub>), 154.84 (5-C), 171.96 (8-C), 1-C nicht beobachtet.

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450, 3284, 3105, 1619, 1506, 1453, 1345, 1298, 1276, 1249, 1158, 1140, 1108, 1026, 994 cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS**: m/z (I %) = 803 (12, [M-*p*TsO]<sup>+</sup>), 269 (43, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>), 209 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 163 (45, [M<sub>209</sub>-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>).

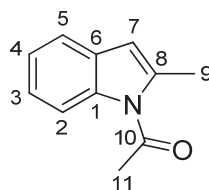
**EI-HRMS** (angabe für das Fragmentation [C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>SPd]<sup>+</sup> ("Monomer") aufgrund der Fragmentierung des "Dimers")

ber.: 485.9713  
gef.: 485.97384

<b>EA</b> (C <sub>32</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ) (%)	ber.:	C 39.48	H 3.31	N 5.75
	gef.:	C 39.02	H 3.284	N 5.470

### 5.9.6 Allylierungsversuch von Acetanilid **257** via C-H-Aktivierung und unerwartete Synthese von 2-Methyl-1-acetylintol **264**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[164-165]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon 135 mg (1 mmol, 1 Äq.) Acetanilid **257**, 5 mg (8 µmol, 0.01 Äq.) Di-µ-chloro-dichlorobis(pentamethylcyclopentadienyl)dirhodium(III), 20 mg (58 µmol, 0.06 Äq.) Silberhexafluoroantimonat und 380 mg (2.1 mmol, 2.1 Äq.) Kupfer(II)acetat vorgelegt. Die Feststoffe werden in 5 mL *tert*-Amylalkohol aufgenommen und mit 360 µL (3.3 mmol, 3.3 Äq.) Allylacetat versetzt. Das resultierende Gemisch wird für 22 h auf 120°C erhitzt und unter DC-Kontrolle gerührt. Danach wird die Reaktion abgebrochen und durch Filtration mit Essigester über eine kurze Kieselgelfritte die Anorganika abgetrennt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel (PE/EE 7/1 nach PE/EE 1/1) weiter gereinigt. Es werden 95 mg (0.55 mmol, 54 %) 2-Methyl-1-acetylintol **264** als farbloser Festkörper isoliert, dessen spektroskopische Daten mit der Literatur<sup>[207]</sup> übereinstimmen. (JHS-498)



**Smp.:** 37-39°C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ (ppm) = 2.659 (d, 9-H<sub>3</sub>), 2.743 (s, 11-H<sub>3</sub>), 6.397 (dt, 7-H), 7.247 (dt), 7.260-7.300 (m) (Σ 3-H, 4-H), 7.470-7.495 (m, 5-H), 8.001-8.028 (m, 2-H).

<sup>4</sup>J<sub>5,7</sub> = 2.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>7,9</sub> = 1.1 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ (ppm) = 17.74 (9-C), 27.45 (11-C), 109.86 (7-C), 115.39 (2-C), 119.96 (5-C), 123.25 (CH), 123.68 (CH), 129.91 (6-C), 136.67 (1-C), 137.45 (8-C), 170.42 (10-C).

**EI-MS:** m/z (I %) = 173 (41, [M]<sup>+</sup>), 131 (100, [M-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>), 130 (90, [M-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>).

---

## 6 Anhang

---

### 6.1 Literatur

- [1] "The Nobel Prize in Chemistry 1963". Nobelprize.org. 1969 Dec 2011 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1963/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/).
- [2] "The Nobel Prize in Chemistry 1973". Nobelprize.org. 1979 Dec 2011 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1973/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/).
- [3] C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1825-1864.
- [4] "The Nobel Prize in Chemistry 2001". Nobelprize.org. 2009 Dec 2011 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/).
- [5] "The Nobel Prize in Chemistry 2005". Nobelprize.org. 2009 Dec 2011 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/).
- [6] "The Nobel Prize in Chemistry 2010". Nobelprize.org. 2019 Dec 2011 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/).
- [7] G. Beck, *Synlett* **2002**, 837-850.
- [8] U. S. F. a. D. A. (FDA), *Vol. 2011*, **01.05.1992**.
- [9] V. Farina, J. T. Reeves, C. H. Senanayake, J. J. Song, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, 106, 2734-2793.
- [10] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 789-793.
- [11] H. Pfander, B. Traber, M. Lanz, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2047-2060.
- [12] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395-2396.
- [13] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4243-4244.
- [14] a) B. List, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 107, 5413-5415; b) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5138-5175; c) P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3840-3864.
- [15] a) U. Eder, G. Sauer, R. Weichert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, 10, 496-497; b) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1615-1621.
- [16] a) J. Hine, S. M. Linden, V. M. Kanagasabapathy, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5096-5099; b) J. Hine, S. M. Linden, V. M. Kanagasabapathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1082-1083.
- [17] Y. M. A. Yamada, S. Ikegami, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 2165-2169.
- [18] J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 719-724.
- [19] U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 446-447.
- [20] E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, 1, 157-160.
- [21] N. T. McDougal, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12094-12095.
- [22] A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 107, 5713-5743.

- [23] J. Hine, K. Ahn, J. C. Gallucci, S. M. Linden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7980-7981.
- [24] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C. H. Wong, *Catalysis from A to Z*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2003**.
- [25] a) Q. H. Fan, Y. M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *102*, 3385-3466; b) T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *102*, 3325-3344; c) D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2002**, *102*, 3345-3384.
- [26] A. Mandoli, D. Pini, S. Orlandi, F. Mazzini, P. Salvadori, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1479-1482.
- [27] Q.-S. Hu, W.-S. Huang, D. Vitharana, X.-F. Zheng, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12454-12464.
- [28] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211-3214.
- [29] N. Takenaka, J. Chen, B. Captain, R. S. Sarangthem, A. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4536-4537.
- [30] a) E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2009**, *109*, 6102-6211; b) T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [31] S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850-8858.
- [32] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063-4065.
- [33] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [34] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [35] T. Aoki, T. Kaneko, N. Maruyama, A. Sumi, M. Takahashi, T. Sato, M. Teraguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6346-6347.
- [36] T. Nishimura, Y. Ichikawa, T. Hayashi, N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Organometallics* **2009**, *28*, 4890-4893.
- [37] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [38] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5650-5651.
- [39] V. Percec, M. Obata, J. G. Rudick, B. B. De, M. Glodde, T. K. Bera, S. N. Magonov, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3509-3533.
- [40] S. Kobayashi, K. Morino, E. Yashima, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 2351-2353.
- [41] E. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature* **1999**, *399*, 449-451.
- [42] H. Onouchi, T. Miyagawa, A. Furuko, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2960-2965.
- [43] D. S. Schlitzer, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2196-2197.
- [44] H.-Z. Tang, Y. Lu, G. Tian, M. D. Capracotta, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3722-3723.
- [45] H.-Z. Tang, P. D. Boyle, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2136-2142.
- [46] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [47] P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818-6825.
- [48] W. Drenth, R. J. M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 30-35.

- [49] T. Kajitani, K. Okoshi, S.-i. Sakurai, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 708-709.
- [50] K. Okoshi, K. Nagai, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, E. Yashima, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *41*, 7752-7754.
- [51] H. Onouchi, K. Okoshi, T. Kajitani, S.-i. Sakurai, K. Nagai, J. Kumaki, K. Onitsuka, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 229-236.
- [52] K. Onitsuka, M. Yamamoto, T. Mori, F. Takei, S. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 1270-1278.
- [53] a) D. B. Amabilino, E. Ramos, J.-L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9126-9134; b) D. B. Amabilino, E. Ramos, J.-L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *Polymer* **2005**, *46*, 1507-1521; c) D. B. Amabilino, J.-L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3161-3174.
- [54] K. Maeda, M. Ishikawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15161-15166.
- [55] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4763-4765.
- [56] B. Yu, M. Ding, Y. Wang, F. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2681-2685.
- [57] R. P. Megens, G. Roelfes, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 8514-8523.
- [58] a) M. Hamburger, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2009**; b) A. K. Möller, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2009**; c) N. Zipf, Dissertation, Technische Universität Darmstadt **2010**; d) V. Petersen, Dissertation, **2013 (voraussichtlich)**.
- [59] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klusmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5461-5466.
- [60] S. Dörr, Dissertation, TU Darmstadt (Darmstadt), **2003**.
- [61] T. Hara, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Aoki, *Polymer Preprints Japan* **2004**, *53*, 2926.
- [62] E. Yashima, Y. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1999**, *31*, 1033-1036.
- [63] a) G. M. Miyake, H. Iida, H.-Y. Hu, Z. Tang, E. Y. X. Chen, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 5192-5198; b) A. Ikeda, K. Terada, M. Shiotsuki, F. Sanda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3783-3796; c) K. Terada, T. Masuda, F. Sanda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4971-4981.
- [64] S. Banfi, S. Colonna, H. Molinari, S. Julia, J. Guixer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 5207-5211.
- [65] S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475-6478.
- [66] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614-1617.
- [67] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *38*, 5375-5380.
- [68] D. Gust, K. Mislou, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1535-1547.
- [69] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561-1578.
- [70] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5518-5563.
- [71] G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618-5626.
- [72] K. Mikami, T. Korenaga, Y. Matsumoto, M. Ueki, M. Terada, S. Matsukawa, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 255-259.
- [73] K. Mikami, M. Terada, T. Korenaga, Y. Matsumoto, M. Ueki, R. Angelaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3532-3556.
- [74] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 134-137.
- [75] M. Sugimoto, Y. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *171*, 77-136.
- [76] C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, A. M. Segarra, C. Claver, E. J. G. Suarez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 292-305.



- [77] a) E. Schwartz, M. Koepf, H. J. Kitto, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 33-47; b) R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 11-19; c) F. Millich, *Macromol. Rev.* **1980**, 15, 207-253.
- [78] I. Tomita, M. Taguchi, K. Takagi, T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 431-437.
- [79] T. J. Deming, B. M. Novak, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1991**, 24, 5478-5480.
- [80] Y. Ito, E. Ihara, M. Hirai, H. Ohsaki, A. Ohnishi, M. Murakami, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1990**, 403-405.
- [81] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6446-6447.
- [82] a) Y. Ito, Y. Kojima, M. Murakami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8279-8282; b) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 1509-1510.
- [83] a) Y. Ito, T. Ohara, R. Shima, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9188-9189; b) Y. Ito, M. Sugimoto, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11880-11893; c) M. Sugimoto, S. Collet, Y. Ito, *Org. Lett.* **2002**, 4, 351-354.
- [84] a) Y. Ito, M. Murakami, M. Sugimoto, Y. Kojima, *Heterocycles* **1996**, 42, 597-615; b) Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, T. Uesaka, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1992**, 25, 6711-6713.
- [85] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **1992**, 25, 6810-6813.
- [86] a) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2653; b) Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **1974**, 13, 438-443.
- [87] T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2010**, 46, 4914-4916.
- [88] H. Shimizu, A. Kaito, M. Hatano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7059-7065.
- [89] T. Yamada, H. Noguchi, Y. Nagata, M. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 898-904.
- [90] T. Yamada, M. Sugimoto, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, 43, 3999-4002.
- [91] a) T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8844-8847; b) T. Yamamoto, T. Yamada, Y. Nagata, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7899-7901; c) T. Yamamoto, M. Sugimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 539-542.
- [92] J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12051-12052.
- [93] M. Reggelin, J. Scholz, M. Hamburger, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 4830-4839.
- [94] L. B. Sessions, B. R. Cohen, R. B. Grubbs, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 40, 1926-1933.
- [95] J. Scholz, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2007**.
- [96] a) T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7508-7510; b) M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6458-6459.
- [97] B. A. DaSilveira Neto, A. S. Lopes, M. Wüst, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6843-6846.
- [98] M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1520-1543.
- [99] a) J. M. Brunel, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, 105, 857-898; b) J. M. Brunel, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 107, 1-45.
- [100] a) T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 999-1010; b) T. Akiyama, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, 107, 5744-5758.
- [101] K. Maruoka, A. B. Concepcion, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 3501-3503.



- [102] A. L. Tillman, D. J. Dixon, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 606-609.
- [103] S. Lou, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12660-12661.
- [104] a) G. Facchin, R. A. Michelin, M. Mozzon, A. Tassan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 70-76; b) M. Bauer, U. Kazmaier, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2360-2366.
- [105] F. M. J. Tappe, V. T. Trepohl, M. Oestreich, *Synthesis* **2010**, *2010*, 3037-3062.
- [106] E. G. Gutierrez, E. J. Moorhead, E. H. Smith, V. Lin, L. K. G. Ackerman, C. E. Knezevic, V. Sun, S. Grant, A. G. Wenzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3027-3031.
- [107] M. Diéguez, O. Pàmies, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43*, 312-322.
- [108] J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486-2528.
- [109] M. Hamburger, Diplomarbeit, TU Darmstadt (Darmstadt), **2005**.
- [110] a) W. Kuhn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1958**, *9*, 417-438; b) W. Kuhn, *Transactions of the Faraday Society* **1930**, *26*, 293-308.
- [111] M. Fujiki, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 539-563.
- [112] K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody, *Circular Dichroism - Principles and Applications*, VCH Publishers, Inc., **1994**.
- [113] R. J. Linderman, S. Binet, S. R. Petrich, *J. Org. Chem.* **1998**, *64*, 336-337.
- [114] Y. Yamamoto, T. Tanase, T. Yanai, T. Asano, K. Kobayashi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 287-291.
- [115] M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Muellen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3472-3473.
- [116] M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 164-168.
- [117] M. Kauch, V. Snieckus, D. Hoppe, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7149-7158.
- [118] H. Gilman, L. Santucci, D. R. Swayampati, R. O. Ranck, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3077-3081.
- [119] F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich, H.-G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868-883.
- [120] K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 629-633.
- [121] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
- [122] A. N. Cammidge, V. H. M. Goddard, H. Gopee, N. L. Harrison, D. L. Hughes, C. J. Schubert, B. M. Sutton, G. L. Watts, A. J. Whitehead, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4071-4074.
- [123] M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099-10100.
- [124] M. A. Marsini, K. M. Gowin, T. R. R. Pettus, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3481-3483.
- [125] B. S. Gerstenberger, J. P. Konopelski, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1467-1470.
- [126] S. A. Grecian, S. Hadida, S. D. Warren, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4683-4685.
- [127] M. Wolter, G. Nordmann, G. E. Job, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 973-976.
- [128] J. Kiedrowski, Hauptvertiefung (unpubliziert), Technische Universität Darmstadt (Darmstadt), **2011**.
- [129] B. A. D. Neto, A. S. Lopes, M. Wust, V. E. U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6843-6846.
- [130] M. Prashad, Y. Liu, O. Repič, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2277-2279.
- [131] I. Mitsuo, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, *4*, 125-143.
- [132] a) L. Di Bari, G. Pescitelli, P. Salvadori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7998-8004; b) T. Mori, Y. Inoue, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4222-4234.
- [133] E. Sawicki, B. Chastain, H. Bryant, A. Carr, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 625-629.
- [134] a) T. A. Dyakonov, B. Huang, A. Hamoudi, D. H. Burns, Y. Liu, W. T. K. Stevenson, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1779-1793; b) M. Nakazono, L. Ma, K. Zaitso, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8185-8189.
- [135] D. E. Noga, T. A. Petrie, A. Kumar, M. Weck, A. J. Garcia, D. M. Collard, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2056-2062.

- [136] A. Casnati, R. Ferdani, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6236-6239.
- [137] G. Subramanian, R. P. Hjelm, T. J. Deming, G. S. Smith, Y. Li, C. R. Safinya, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 26-34.
- [138] Z.-D. Shi, H. Liu, M. Zhang, K. M. Worthy, L. Bindu, D. Yang, R. J. Fisher, T. R. Burke Jr, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 4200-4208.
- [139] H. Nakamura, K. Ishihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5124-5137.
- [140] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., **1999**.
- [141] A. Cayley, *Synlett* **2007**, 339-340.
- [142] H. H. Perkampus, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1962**, *17a*, 614-621.
- [143] A. Albert, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1294-1304.
- [144] Y. Ito, T. Miyake, M. Suginoe, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *33*, 4034-4038.
- [145] Nolan T. McDougal, Whitney L. Trevellini, Stacy A. Rodgen, Laura T. Kliman, Scott E. Schaus, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1231-1240.
- [146] *ConQuest Version 1.12 (Build RC4) Copyright CCDC 2009*.
- [147] a) T. R. Kelly, P. Meghani, V. S. Ekkundi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3381-3384; b) D. C. Braddock, I. D. MacGilp, B. G. Perry, *Synlett* **2003**, 1121-1124.
- [148] T. Lee, J. F. Peng, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 3547-3554.
- [149] P. M. Pihko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062-2064.
- [150] D. C. Braddock, I. D. MacGilp, B. G. Perry, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1117-1130.
- [151] a) S.-i. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 437-438; b) J. Bao, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814-3815; c) C.-H. Lin, L.-F. Yan, F.-C. Wang, Y.-L. Sun, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 151-159.
- [152] A. Graven, M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1996**, 2373-2374.
- [153] S. Ishikawa, K. Manabe, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5593-5595.
- [154] a) S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2245-2267; b) I. J. S. Fairlamb, *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1036-1045.
- [155] a) M. H. Broyles, W. K. Easley, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2233-2234; b) G. H. Han, K. J. Shin, D. C. Kim, K. H. Yoo, D. J. Kim, S. W. Park, *Heterocycles* **1996**, *43*, 2495-2502.
- [156] T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 1147-1169.
- [157] B. Schmidt, R. Berger, F. Hoelter, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1406-1414.
- [158] S. J. Tremont, R. Hayat Ur, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759-5760.
- [159] X. Chen, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12634-12635.
- [160] J. Uenishi, J. M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756-4758.
- [161] B. S. Kim, C. Jang, D. J. Lee, S. W. Youn, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2336-2340.
- [162] Y. Fujiwara, C. G. Jia, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 319-324.
- [163] a) M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, A. H. M. de Vries, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586-1587; b) R. Giri, J. K. Lam, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 686-693.
- [164] F. W. Patureau, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9982-9983.
- [165] A. S. Tsai, M. Brasse, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2010**, *13*, 540-542.
- [166] a) B. Mariampillai, C. Herse, M. Lautens, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4745-4747; b) M. Lautens, E. Tayama, C. Herse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 72-73.
- [167] H. Beecken, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2164-2169.
- [168] A. K. Möller, persönliche Mitteilung.

- [169] R. L. Letsinger, J. L. Finnan, G. A. Heavner, W. B. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3278-3279.
- [170] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3781-3783.
- [171] M. Rueping, C. Azap, E. Sugiono, T. Theissmann, *Synlett* **2005**, 2367-2369.
- [172] M. Rueping, F. Tato, F. R. Schoepke, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 2688-2691.
- [173] M. Rueping, E. Sugiono, A. Steck, T. Theissmann, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 281-287.
- [174] A. Alexakis, D. Polet, S. Rosset, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5660-5667.
- [175] M. Rueping, B. J. Nachtsheim, R. M. Koenigs, W. Jeawsuwan, *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 13116-13126.
- [176] M. T. Reetz, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2959-2962.
- [177] B. Maciá, M. Á. Fernández-Ibáñez, N. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1877-1880.
- [178] M. Shi, L.-H. Chen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2003**, 1310-1311.
- [179] M. Mualla, R. S. Macomber, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 47, 15-20.
- [180] a) P. Wawrzyniak, M. K. Kindermann, J. W. Heinicke, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 593-606; b) G. Keglevich, H. Szelke, A. Kerenyi, T. Imre, K. Ludanyi, J. Dukai, F. Nagy, P. Aranyi, *Heteroat. Chem.* **2004**, 15, 459-463.
- [181] C. Navarro-Ranninger, F. Zamora, I. López-Solera, A. Monge, J. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 149-154.
- [182] D. J. Connolly, P. M. Lacey, M. McCarthy, C. P. Saunders, A.-M. Carroll, R. Goddard, P. J. Guiry, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6572-6589.
- [183] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [184] D. Seyferth, J. M. Burlitch, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2463-2464.
- [185] a) G. Jia, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 875-883; b) T. Li, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem.-Eur. J.* **2007**, 13, 3796-3803.
- [186] Michael J. Edelmann, J.-M. Raimundo, Nils F. Utesch, F. Diederich, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 2195-2213.
- [187] M. Kiyishi, O. Nobuo, N. Yasuhiro, M. Kazuyuki, O. Shuhei, K. Yutaka, S. Tsutomu (Mochida Pharmaceutical Co., Ltd.), US 6387938 (B1), **2002**.
- [188] L. I. Krimen, *Org. Synth.* **1988**, 50-9, 8-9.
- [189] a) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 4743-4748; b) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 4749-4755.
- [190] H. Heaney, I. T. Millar, *Org. Synth.* **1960**, 40, 105.
- [191] M. L. Mancini, J. F. Honek, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3249-3250.
- [192] L. Lassalle, S. Legoupy, J.-C. Guillemin, *Organometallics* **1996**, 15, 3466-3469.
- [193] M. A. Zolfigol, M. Safaiee, *Synlett* **2004**, 2004, 827,828.
- [194] D. Pei, Z. Wang, S. Wei, Y. Zhang, J. Sun, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5913-5915.
- [195] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, in *Inorg. Synth., Vol. 29*, John Wiley & Sons, Inc., **1992**, pp. 228-230.
- [196] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, 71, 22-29.
- [197] S. Huo, *Org. Lett.* **2003**, 5, 423-425.
- [198] J. R. Perkins, R. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3290-3291.
- [199] S. Ott, R. Faust, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2004**, 388-389.
- [200] A. S. Angeloni, D. Dal Monte, S. Pollicino, E. Sandri, G. Scapini, *Tetrahedron* **1974**, 30, 3839-3848.

- 
- [201] Autorenkollektiv, *Organikum*, Dt. Verlag der Wissenschaft, Berlin.
- [202] F. Fabris, O. De Lucchi, V. Lucchini, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7156-7164.
- [203] Das Verhältnis wurde durch Integration im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestimmt.
- [204] K. Ishihara, H. Kurihara, M. Matsumoto, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6920-6930.
- [205] B. S. Gerstenberger, J. P. Konopelski, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1467-1470.
- [206] C. Zhang, G. Zheng, L. Fang, Y. Li, *Synlett* **2006**, 475-477.
- [207] M. Le Corre, A. Hercouet, Y. Le Stanc, H. Le Baron, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5313-5320.

## 6.2 Kristallstrukturdaten des Diisocyanids 212

Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O
Molgewicht	394.50 g/mol
Kristallgröße	0.5 x 0.48 x 0.4 mm, orange Prismen
Raumgruppe	P 21 21 21 (orthorhombisch)
Gitterkonstanten	a = 10.604(1) Å      α = 90.00° b = 14.283(1) Å      β = 90.00° c = 15.107(2) Å      γ = 90.00° V = 2288.1(4) Å <sup>3</sup> z = 4 F(000) = 840
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.145 g cm <sup>-3</sup>

```
_diffn_ambient_temperature 299(2)
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_type      MoK\alpha
_diffn_radiation_source    'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator graphite
_diffn_measurement_device_type
```

Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Single Crystal X-ray Diffractometer with Sapphire CCD Detector.

```
_diffn_measurement_method
```

Rotation method data acquisition using omega scans.

```
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_standards_number ?
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time ?
_diffn_standards_decay_% 0
_diffn_reflns_number 11254
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0201
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0303
_diffn_reflns_limit_h_min -7
_diffn_reflns_limit_h_max 13
_diffn_reflns_limit_k_min -16
_diffn_reflns_limit_k_max 17
_diffn_reflns_limit_l_min -18
_diffn_reflns_limit_l_max 18
_diffn_reflns_theta_min 2.35
_diffn_reflns_theta_max 26.37
_reflns_number_total 2631
_reflns_number_gt 1485
_reflns_threshold_expression >2sigma(I)
```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

```
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2(Fo^2)+(0.0537P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
```

```

_atom_sites_solution_primary    direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment  constr
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_abs_structure_details
'none; Friedel pairs merged'
_refine_ls_abs_structure_Flack  ?
_refine_ls_number_reflns        2631
_refine_ls_number_parameters    271
_refine_ls_number_restraints    0
_refine_ls_R_factor_all         0.0786
_refine_ls_R_factor_gt         0.0334
_refine_ls_wR_factor_ref       0.1023
_refine_ls_wR_factor_gt       0.0779
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.056
_refine_ls_restrained_S_all    1.056
_refine_ls_shift/su_max        0.000
_refine_ls_shift/su_mean       0.000

```

### 6.2.1 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(6)	1.386(3)	C(12)-H(12)C	0.9600
C(1)-N(1)	1.393(3)	C(13)-C(18)	1.386(3)
C(1)-C(2)	1.398(3)	C(13)-C(14)	1.401(3)
C(2)-C(3)	1.383(3)	C(14)-O(1)	1.368(3)
C(2)-N(2)	1.387(3)	C(14)-C(15)	1.384(4)
C(3)-C(4)	1.395(3)	C(15)-C(16)	1.383(4)
C(3)-C(13)	1.487(4)	C(15)-H(15)	0.9300
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(16)-C(17)	1.357(4)
C(4)-H(4)	0.9300	C(16)-H(16)	0.9300
C(5)-C(6)	1.381(4)	C(17)-C(18)	1.377(4)
C(5)-H(5)	0.9300	C(17)-H(17)	0.9300
C(6)-C(7)	1.491(4)	C(18)-H(18)	0.9300
C(7)-C(8)	1.518(4)	C(19)-O(1)	1.426(3)
C(7)-H(7)A	0.9700	C(19)-C(20)	1.477(4)
C(7)-H(7)B	0.9700	C(19)-H(19)A	0.9700
C(8)-C(9)	1.517(4)	C(19)-H(19)B	0.9700
C(8)-H(8)A	0.9700	C(20)-C(25)	1.381(4)
C(8)-H(8)B	0.9700	C(20)-C(21)	1.389(4)
C(9)-C(10)	1.500(4)	C(21)-C(22)	1.376(4)
C(9)-H(9)A	0.9700	C(21)-H(21)	0.9300
C(9)-H(9)B	0.9700	C(22)-C(23)	1.371(4)
C(10)-C(11)	1.495(4)	C(22)-H(22)	0.9300
C(10)-H(10)A	0.9700	C(23)-C(24)	1.356(5)
C(10)-H(10)B	0.9700	C(23)-H(23)	0.9300
C(11)-C(12)	1.478(4)	C(24)-C(25)	1.382(4)
C(11)-H(11)A	0.9700	C(24)-H(24)	0.9300
C(11)-H(11)B	0.9700	C(25)-H(25)	0.9300
C(12)-H(12)A	0.9600	C(26)-N(1)	1.150(4)
C(12)-H(12)B	0.9600	C(27)-N(2)	1.148(3)



## 6.2.2 Bindungswinkel (deg)

C(6)-C(1)-N(1)	119.8(2)	H(12)A-C(12)-H(12)B	109.5
C(6)-C(1)-C(2)	121.8(2)	C(11)-C(12)-H(12)C	109.5
N(1)-C(1)-C(2)	118.4(2)	H(12)A-C(12)-H(12)C	109.5
C(3)-C(2)-N(2)	120.3(2)	H(12)B-C(12)-H(12)C	109.5
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(2)	C(18)-C(13)-C(14)	118.5(2)
N(2)-C(2)-C(1)	118.1(2)	C(18)-C(13)-C(3)	119.7(2)
C(2)-C(3)-C(4)	116.7(2)	C(14)-C(13)-C(3)	121.8(2)
C(2)-C(3)-C(13)	123.9(2)	O(1)-C(14)-C(15)	124.0(2)
C(4)-C(3)-C(13)	119.3(2)	O(1)-C(14)-C(13)	116.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.9(3)
C(5)-C(4)-H(4)	119.5	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5	C(16)-C(15)-H(15)	120.1
C(4)-C(5)-C(6)	123.0(3)	C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(4)-C(5)-H(5)	118.5	C(17)-C(16)-C(15)	120.7(3)
C(6)-C(5)-H(5)	118.5	C(17)-C(16)-H(16)	119.6
C(5)-C(6)-C(1)	115.9(2)	C(15)-C(16)-H(16)	119.6
C(5)-C(6)-C(7)	120.5(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.9(3)
C(1)-C(6)-C(7)	123.5(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(6)-C(7)-C(8)	113.2(2)	C(18)-C(17)-H(17)	120.1
C(6)-C(7)-H(7)A	108.9	C(17)-C(18)-C(13)	121.2(3)
C(8)-C(7)-H(7)A	108.9	C(17)-C(18)-H(18)	119.4
C(6)-C(7)-H(7)B	108.9	C(13)-C(18)-H(18)	119.4
C(8)-C(7)-H(7)B	108.9	O(1)-C(19)-C(20)	109.3(2)
H(7)A-C(7)-H(7)B	107.8	O(1)-C(19)-H(19)A	109.8
C(9)-C(8)-C(7)	112.4(2)	C(20)-C(19)-H(19)A	109.8
C(9)-C(8)-H(8)A	109.1	O(1)-C(19)-H(19)B	109.8
C(7)-C(8)-H(8)A	109.1	C(20)-C(19)-H(19)B	109.8
C(9)-C(8)-H(8)B	109.1	H(19)A-C(19)-H(19)B	108.3
C(7)-C(8)-H(8)B	109.1	C(25)-C(20)-C(21)	117.5(3)
H(8)A-C(8)-H(8)B	107.9	C(25)-C(20)-C(19)	121.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	115.0(2)	C(21)-C(20)-C(19)	121.0(3)
C(10)-C(9)-H(9)A	108.5	C(22)-C(21)-C(20)	121.6(3)
C(8)-C(9)-H(9)A	108.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.2
C(10)-C(9)-H(9)B	108.5	C(20)-C(21)-H(21)	119.2
C(8)-C(9)-H(9)B	108.5	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(4)
H(9)A-C(9)-H(9)B	107.5	C(23)-C(22)-H(22)	120.1
C(11)-C(10)-C(9)	114.0(3)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
C(11)-C(10)-H(10)A	108.7	C(24)-C(23)-C(22)	119.5(3)
C(9)-C(10)-H(10)A	108.7	C(24)-C(23)-H(23)	120.3
C(11)-C(10)-H(10)B	108.7	C(22)-C(23)-H(23)	120.3
C(9)-C(10)-H(10)B	108.7	C(23)-C(24)-C(25)	121.2(3)
H(10)A-C(10)-H(10)B	107.6	C(23)-C(24)-H(24)	119.4
C(12)-C(11)-C(10)	114.8(3)	C(25)-C(24)-H(24)	119.4
C(12)-C(11)-H(11)A	108.6	C(20)-C(25)-C(24)	120.5(3)
C(10)-C(11)-H(11)A	108.6	C(20)-C(25)-H(25)	119.8
C(12)-C(11)-H(11)B	108.6	C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(10)-C(11)-H(11)B	108.6	C(26)-N(1)-C(1)	177.7(3)
H(11)A-C(11)-H(11)B	107.6	C(27)-N(2)-C(2)	177.2(3)
C(11)-C(12)-H(12)A	109.5	C(14)-O(1)-C(19)	117.7(2)
C(11)-C(12)-H(12)B	109.5		

### 6.2.3 Torsionswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.3(3)	C(3)-C(13)-C(14)-O(1)	-1.0(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.3(2)	C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.8(3)
C(6)-C(1)-C(2)-N(2)	176.3(2)	C(3)-C(13)-C(14)-C(15)	177.3(2)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-4.2(3)	O(1)-C(14)-C(15)-C(16)	177.6(2)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-174.2(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.3(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.3(4)
N(2)-C(2)-C(3)-C(13)	2.2(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.4(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(13)	178.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	0.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-2.2(3)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-0.9(4)
C(13)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.7(2)	C(3)-C(13)-C(18)-C(17)	-177.5(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.1(4)	O(1)-C(19)-C(20)-C(25)	114.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	2.0(4)	O(1)-C(19)-C(20)-C(21)	-66.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	179.5(2)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.1(4)
N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.6(2)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-179.5(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.9(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.2(5)
N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	1.1(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.2(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-179.3(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.0(5)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-74.8(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-1.3(4)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	102.6(3)	C(19)-C(20)-C(25)-C(24)	178.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	174.6(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	1.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-174.0(2)	C(6)-C(1)-N(1)-C(26)	68(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	173.7(2)	C(2)-C(1)-N(1)-C(26)	-112(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	179.3(3)	C(3)-C(2)-N(2)-C(27)	109(5)
C(2)-C(3)-C(13)-C(18)	-122.0(3)	C(1)-C(2)-N(2)-C(27)	-67(5)
C(4)-C(3)-C(13)-C(18)	54.2(3)	C(15)-C(14)-O(1)-C(19)	6.9(3)
C(2)-C(3)-C(13)-C(14)	61.5(3)	C(13)-C(14)-O(1)-C(19)	-174.9(2)
C(4)-C(3)-C(13)-C(14)	-122.3(3)	C(20)-C(19)-O(1)-C(14)	174.8(2)
C(18)-C(13)-C(14)-O(1)	-177.5(2)		

### 6.2.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å²)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_{ai}$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	-0.1078(2)	0.29071(17)	0.83478(15)	0.0558(6)
C(2)	0.0097(2)	0.29835(16)	0.79338(14)	0.0507(6)
C(3)	0.1070(2)	0.23698(17)	0.81223(15)	0.0563(6)
C(4)	0.0804(3)	0.16517(18)	0.87199(18)	0.0690(7)
H(4)	0.1422	0.1210	0.8850	0.083
C(5)	-0.0361(3)	0.1586(2)	0.91215(18)	0.0759(8)
H(5)	-0.0502	0.1098	0.9517	0.091
C(6)	-0.1328(3)	0.22121(19)	0.89637(17)	0.0646(7)
C(7)	-0.2571(3)	0.2100(2)	0.94132(19)	0.0798(8)
H(7)A	-0.3040	0.2680	0.9362	0.096
H(7)B	-0.2430	0.1982	1.0038	0.096
C(8)	-0.3358(3)	0.1309(2)	0.90323(17)	0.0725(8)
H(8)A	-0.3571	0.1455	0.8423	0.087
H(8)B	-0.2861	0.0738	0.9032	0.087
C(9)	-0.4561(3)	0.1145(2)	0.95519(19)	0.0815(8)
H(9)A	-0.4345	0.1072	1.0172	0.098
H(9)B	-0.5088	0.1697	0.9500	0.098
C(10)	-0.5315(3)	0.0309(2)	0.92667(19)	0.0790(8)
H(10)A	-0.5616	0.0413	0.8668	0.095
H(10)B	-0.4766	-0.0234	0.9256	0.095
C(11)	-0.6420(3)	0.0101(2)	0.9849(2)	0.0881(9)



H(11)A	-0.6116	-0.0009	1.0446	0.106
H(11)B	-0.6961	0.0648	0.9866	0.106
C(12)	-0.7183(4)	-0.0714(3)	0.9571(3)	0.1278(13)
H(12)A	-0.6664	-0.1264	0.9563	0.153
H(12)B	-0.7517	-0.0604	0.8990	0.153
H(12)C	-0.7866	-0.0802	0.9981	0.153
C(13)	0.2329(2)	0.24040(17)	0.76899(16)	0.0597(6)
C(14)	0.3118(2)	0.31864(18)	0.77661(16)	0.0608(7)
C(15)	0.4303(3)	0.3174(2)	0.73835(18)	0.0744(8)
H(15)	0.4827	0.3694	0.7429	0.089
C(16)	0.4708(3)	0.2386(3)	0.6934(2)	0.0852(9)
H(16)	0.5507	0.2379	0.6680	0.102
C(17)	0.3953(3)	0.1623(3)	0.6858(2)	0.0874(9)
H(17)	0.4232	0.1098	0.6551	0.105
C(18)	0.2772(3)	0.16271(19)	0.72371(19)	0.0757(8)
H(18)	0.2263	0.1099	0.7188	0.091
C(19)	0.3384(3)	0.47580(18)	0.8279(2)	0.0815(8)
H(19)A	0.3565	0.4969	0.7683	0.098
H(19)B	0.4178	0.4639	0.8577	0.098
C(20)	0.2673(3)	0.54877(18)	0.87607(18)	0.0681(7)
C(21)	0.1564(3)	0.5856(2)	0.84164(19)	0.0846(9)
H(21)	0.1265	0.5634	0.7877	0.101
C(22)	0.0897(4)	0.6540(2)	0.8855(2)	0.0957(10)
H(22)	0.0149	0.6768	0.8617	0.115
C(23)	0.1340(4)	0.6885(2)	0.9643(2)	0.0952(10)
H(23)	0.0903	0.7356	0.9937	0.114
C(24)	0.2421(4)	0.6534(2)	0.9990(2)	0.0975(10)
H(24)	0.2721	0.6769	1.0524	0.117
C(25)	0.3085(3)	0.5834(2)	0.95639(19)	0.0820(9)
H(25)	0.3814	0.5594	0.9820	0.098
C(26)	-0.2775(3)	0.4104(2)	0.7984(3)	0.0965(10)
C(27)	0.0337(3)	0.4209(2)	0.6731(2)	0.0852(9)
N(1)	-0.2009(2)	0.35563(17)	0.81334(15)	0.0680(6)
N(2)	0.02470(19)	0.36649(15)	0.72876(14)	0.0601(5)
O(1)	0.26534(15)	0.39200(12)	0.82492(11)	0.0672(5)

### 6.2.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.0594(16)	0.0484(15)	0.0597(13)	-0.0040(13)	-0.0028(13)	-0.0073(13)
C(2)	0.0603(15)	0.0395(13)	0.0522(12)	0.0030(12)	-0.0043(12)	-0.0044(12)
C(3)	0.0625(16)	0.0464(14)	0.0602(14)	-0.0040(13)	-0.0085(12)	-0.0034(13)
C(4)	0.079(2)	0.0511(16)	0.0772(16)	0.0049(15)	-0.0068(16)	0.0032(14)
C(5)	0.103(2)	0.0539(17)	0.0710(17)	0.0074(14)	0.0051(17)	-0.0117(18)
C(6)	0.0782(19)	0.0509(16)	0.0647(15)	-0.0023(13)	0.0077(14)	-0.0137(16)
C(7)	0.090(2)	0.0697(18)	0.0796(17)	-0.0021(16)	0.0202(17)	-0.0195(18)
C(8)	0.0736(18)	0.0702(18)	0.0738(17)	-0.0041(15)	0.0113(14)	-0.0080(16)
C(9)	0.0804(19)	0.076(2)	0.0882(19)	-0.0077(17)	0.0158(16)	-0.0097(17)
C(10)	0.0726(19)	0.075(2)	0.0893(18)	0.0002(16)	0.0015(17)	-0.0111(17)
C(11)	0.0722(19)	0.091(2)	0.101(2)	0.0109(19)	0.0060(18)	-0.0051(18)
C(12)	0.108(3)	0.130(3)	0.146(3)	-0.001(3)	0.008(3)	-0.043(3)
C(13)	0.0599(16)	0.0514(15)	0.0678(15)	0.0021(13)	-0.0115(13)	0.0078(14)
C(14)	0.0561(16)	0.0626(17)	0.0636(14)	0.0058(14)	-0.0034(13)	0.0006(14)
C(15)	0.0613(18)	0.076(2)	0.0864(18)	0.0030(17)	0.0012(15)	0.0017(15)
C(16)	0.0651(18)	0.098(3)	0.093(2)	0.008(2)	-0.0016(17)	0.013(2)
C(17)	0.081(2)	0.087(2)	0.095(2)	-0.0087(19)	0.0020(19)	0.029(2)
C(18)	0.077(2)	0.0602(17)	0.0898(18)	-0.0041(16)	-0.0078(17)	0.0108(16)

C(19)	0.086(2)	0.0657(19)	0.0933(18)	-0.0008(17)	0.0058(18)	-0.0223(17)
C(20)	0.082(2)	0.0518(15)	0.0704(17)	0.0075(15)	0.0048(16)	-0.0194(16)
C(21)	0.110(2)	0.074(2)	0.0694(17)	-0.0024(17)	-0.0092(19)	-0.007(2)
C(22)	0.121(3)	0.076(2)	0.090(2)	0.012(2)	-0.012(2)	0.011(2)
C(23)	0.132(3)	0.067(2)	0.087(2)	-0.0011(18)	0.006(2)	0.004(2)
C(24)	0.132(3)	0.084(2)	0.077(2)	-0.0094(19)	-0.008(2)	-0.019(3)
C(25)	0.096(2)	0.072(2)	0.0773(18)	0.0060(17)	-0.0114(17)	-0.0117(19)
C(26)	0.071(2)	0.090(2)	0.128(3)	-0.002(2)	-0.008(2)	-0.003(2)
C(27)	0.087(2)	0.079(2)	0.0896(19)	0.0205(19)	-0.0011(18)	0.0020(18)
N(1)	0.0580(14)	0.0631(15)	0.0830(15)	-0.0038(13)	-0.0032(12)	-0.0042(13)
N(2)	0.0593(13)	0.0550(14)	0.0660(12)	0.0056(12)	-0.0030(11)	0.0003(11)
O(1)	0.0652(10)	0.0565(11)	0.0800(11)	-0.0069(9)	0.0052(10)	-0.0127(9)

## 6.3 Kristallstrukturdaten des Diisocyanids 147

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$		
Molgewicht	625.0 g/mol		
Kristallgröße	0.6 x 0.6 x 0.5 mm, gelbe Prismen		
Raumgruppe	P 21/n (monoklin)		
Gitterkonstanten	a = 12.576(3) Å	$\alpha = 90.00^\circ$	
	b = 20.826(5) Å	$\beta = 106.97(2)^\circ$	
	c = 15.455(4) Å	$\gamma = 90.00^\circ$	
	V = 3871.5(16) Å <sup>3</sup>	z = 4 F(000) = 1352	
Temperatur	299(2) K		
Dichte	1.072 g cm <sup>-3</sup>		

```

_diffn_ambient_temperature    299(2)
_diffn_radiation_wavelength    1.54180
_diffn_radiation_type          CuK\alpha
_diffn_radiation_source        'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator  graphite
_diffn_measurement_device_type  'Enraf Nonius CAD4'
_diffn_measurement_method      \w/2\q
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_standards_number        3
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time  120
_diffn_standards_decay_%       1.0
_diffn_reflns_number           7382
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0223
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI   0.0186
_diffn_reflns_limit_h_min      -14
_diffn_reflns_limit_h_max      15
_diffn_reflns_limit_k_min      -24
_diffn_reflns_limit_k_max      0
_diffn_reflns_limit_l_min      -18
_diffn_reflns_limit_l_max      1
_diffn_reflns_theta_min        3.67
_diffn_reflns_theta_max        67.01
_reflns_number_total            6881
_reflns_number_gt              4831
_reflns_threshold_expression    >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of

$F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

```
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2(Fo^2)+(0.1764P)^2+0.6424P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method SHELXL
_refine_ls_extinction_coef 0.0009(3)
_refine_ls_extinction_expression
'Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2\l^3/sin(2\q)]^-1/4^'
_refine_ls_number_reflns 6881
_refine_ls_number_parameters 471
_refine_ls_number_restraints 107
_refine_ls_R_factor_all 0.1009
_refine_ls_R_factor_gt 0.0760
_refine_ls_wR_factor_ref 0.2756
_refine_ls_wR_factor_gt 0.2398
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.057
_refine_ls_restrained_S_all 1.108
_refine_ls_shift/su_max 0.046
_refine_ls_shift/su_mean 0.006
```

### 6.3.1 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(6)	1.385(4)	C(14)-H(14)A	0.9600
C(1)-C(2)	1.394(4)	C(14)-H(14)B	0.9600
C(1)-N(1)	1.395(4)	C(14)-H(14)C	0.9600
C(2)-C(3)	1.381(4)	C(15)-H(15)C	0.9600
C(2)-N(2)	1.389(4)	C(15)-H(15)B	0.9600
C(3)-C(4)	1.379(4)	C(15)-H(15)A	0.9600
C(3)-C(22)	1.481(4)	C(16)-C(17)B	1.531(13)
C(4)-C(5)	1.384(5)	C(16)-C(18)	1.555(7)
C(4)-H(4)	0.9300	C(16)-C(17)A	1.5844
C(5)-C(6)	1.377(5)	C(16)-Si(1)	1.867(5)
C(5)-H(5)	0.9300	C(16)-H(16)	0.9800
C(6)-C(7)	1.493(4)	C(17)A-H(17)A	0.9600
C(7)-C(8)	1.369(5)	C(17)A-H(17)B	0.9600
C(7)-C(12)	1.394(5)	C(17)A-H(17)C	0.9600
C(8)-C(9)	1.383(5)	C(17)B-H(17)D	0.9600
C(8)-H(8)	0.9300	C(17)B-H(17)E	0.9600
C(9)-C(10)	1.368(6)	C(17)B-H(17)F	0.9600
C(9)-H(9)	0.9300	C(18)-H(18)A	0.9600
C(10)-C(11)	1.356(6)	C(18)-H(18)B	0.9600
C(10)-H(10)	0.9300	C(18)-H(18)C	0.9600
C(11)-C(12)	1.388(5)	C(19)A-C(21)A	1.268(18)
C(11)-H(11)	0.9300	C(19)A-C(20)A	1.510(19)
C(12)-O(1)	1.360(4)	C(19)A-Si(1)	1.867(18)
C(13)-C(15)	1.469(9)	C(19)A-H(19)A	0.9800
C(13)-C(14)	1.490(10)	C(19)B-C(21)B	1.311(14)
C(13)-Si(1)	1.903(6)	C(19)B-C(20)B	1.558(14)
C(13)-H(13)	0.9800	C(19)B-Si(1)	1.839(8)

C(19)B-H(19)B	0.9800	C(30)B-H(30)E	0.9600
C(20)A-H(20)A	0.9600	C(30)B-H(30)F	0.9600
C(20)A-H(20)B	0.9600	C(31)-C(32)	1.519(7)
C(20)A-H(20)C	0.9600	C(31)-C(33)	1.521(6)
C(20)B-H(20)D	0.9600	C(31)-Si(2)	1.860(4)
C(20)B-H(20)E	0.9600	C(31)-H(31)	0.9800
C(20)B-H(20)F	0.9600	C(32)-H(32)A	0.9600
C(21)A-H(21)A	0.9600	C(32)-H(32)B	0.9600
C(21)A-H(21)B	0.9600	C(32)-H(32)C	0.9600
C(21)A-H(21)C	0.9600	C(33)-H(33)A	0.9600
C(21)B-H(21)D	0.9600	C(33)-H(33)B	0.9600
C(21)B-H(21)E	0.9600	C(33)-H(33)C	0.9600
C(21)B-H(21)F	0.9600	C(34)A-C(36)A	1.42(2)
C(22)-C(23)	1.388(5)	C(34)A-C(35)A	1.652(13)
C(22)-C(27)	1.387(4)	C(34)A-Si(2)	1.845(13)
C(23)-C(24)	1.372(6)	C(34)A-H(34)A	0.9800
C(23)-H(23)	0.9300	C(35)A-H(35)A	0.9600
C(24)-C(25)	1.361(6)	C(35)A-H(35)B	0.9600
C(24)-H(24)	0.9300	C(35)A-H(35)C	0.9600
C(25)-C(26)	1.363(5)	C(36)A-H(36)A	0.9600
C(25)-H(25)	0.9300	C(36)A-H(36)B	0.9600
C(26)-C(27)	1.385(4)	C(36)A-H(36)C	0.9600
C(26)-H(26)	0.9300	C(37)-N(1)	1.147(5)
C(27)-O(2)	1.362(4)	C(38)-N(2)	1.154(4)
C(28)-C(30)A	1.489(13)	O(1)-Si(1)	1.661(3)
C(28)-C(29)	1.492(10)	O(2)-Si(2)	1.656(2)
C(28)-C(30)B	1.531(9)	Si(2)-C(34)B	1.914(10)
C(28)-Si(2)	1.862(6)	C(34)B-C(36)B	1.646(16)
C(28)-H(28)	0.9800	C(34)B-C(35)B	1.666(13)
C(29)-H(29)A	0.9600	C(34)B-H(34)B	0.9800
C(29)-H(29)B	0.9600	C(35)B-H(35)D	0.9600
C(29)-H(29)C	0.9600	C(35)B-H(35)E	0.9600
C(30)A-H(30)A	0.9600	C(35)B-H(35)F	0.9600
C(30)A-H(30)B	0.9600	C(36)B-H(36)D	0.9600
C(30)A-H(30)C	0.9600	C(36)B-H(36)E	0.9600
C(30)B-H(30)D	0.9600	C(36)B-H(36)F	0.9600

### 6.3.2 Bindungswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)	121.0(3)	C(1)-C(6)-C(7)	121.5(3)
C(6)-C(1)-N(1)	120.8(3)	C(8)-C(7)-C(12)	118.6(3)
C(2)-C(1)-N(1)	118.2(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.5(3)
C(3)-C(2)-N(2)	119.7(3)	C(12)-C(7)-C(6)	120.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.7(3)	C(7)-C(8)-C(9)	121.7(4)
N(2)-C(2)-C(1)	118.6(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.1
C(2)-C(3)-C(4)	116.7(3)	C(9)-C(8)-H(8)	119.1
C(2)-C(3)-C(22)	121.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.1(4)
C(4)-C(3)-C(22)	122.1(3)	C(10)-C(9)-H(9)	120.4
C(3)-C(4)-C(5)	121.8(3)	C(8)-C(9)-H(9)	120.4
C(3)-C(4)-H(4)	119.1	C(11)-C(10)-C(9)	120.3(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.1	C(11)-C(10)-H(10)	119.9
C(6)-C(5)-C(4)	121.7(3)	C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(6)-C(5)-H(5)	119.1	C(10)-C(11)-C(12)	121.2(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.1	C(10)-C(11)-H(11)	119.4
C(5)-C(6)-C(1)	117.0(3)	C(12)-C(11)-H(11)	119.4
C(5)-C(6)-C(7)	121.6(3)	O(1)-C(12)-C(11)	122.2(3)

O(1)-C(12)-C(7)	118.7(3)	C(19)A-C(20)A-H(20)B	109.5
C(11)-C(12)-C(7)	119.1(4)	H(20)A-C(20)A-H(20)B	109.5
C(15)-C(13)-C(14)	106.1(7)	C(19)A-C(20)A-H(20)C	109.5
C(15)-C(13)-Si(1)	118.3(5)	H(20)A-C(20)A-H(20)C	109.5
C(14)-C(13)-Si(1)	114.8(5)	H(20)B-C(20)A-H(20)C	109.5
C(15)-C(13)-H(13)	105.5	C(19)B-C(20)B-H(20)D	109.5
C(14)-C(13)-H(13)	105.5	C(19)B-C(20)B-H(20)E	109.5
Si(1)-C(13)-H(13)	105.5	H(20)D-C(20)B-H(20)E	109.5
C(13)-C(14)-H(14)A	109.5	C(19)B-C(20)B-H(20)F	109.5
C(13)-C(14)-H(14)B	109.5	H(20)D-C(20)B-H(20)F	109.5
H(14)A-C(14)-H(14)B	109.5	H(20)E-C(20)B-H(20)F	109.5
C(13)-C(14)-H(14)C	109.5	C(19)A-C(21)A-H(21)A	109.6
H(14)A-C(14)-H(14)C	109.5	C(19)A-C(21)A-H(21)B	109.4
H(14)B-C(14)-H(14)C	109.5	H(21)A-C(21)A-H(21)B	109.5
C(13)-C(15)-H(15)C	109.5	C(19)A-C(21)A-H(21)C	109.4
C(13)-C(15)-H(15)B	109.5	H(21)A-C(21)A-H(21)C	109.5
H(15)C-C(15)-H(15)B	109.5	H(21)B-C(21)A-H(21)C	109.5
C(13)-C(15)-H(15)A	109.5	C(19)B-C(21)B-H(21)D	109.5
H(15)C-C(15)-H(15)A	109.5	C(19)B-C(21)B-H(21)E	109.4
H(15)B-C(15)-H(15)A	109.5	H(21)D-C(21)B-H(21)E	109.5
C(17)B-C(16)-C(18)	99.2(6)	C(19)B-C(21)B-H(21)F	109.5
C(17)B-C(16)-C(17)A	23.8(6)	H(21)D-C(21)B-H(21)F	109.5
C(18)-C(16)-C(17)A	120.0(3)	H(21)E-C(21)B-H(21)F	109.5
C(17)B-C(16)-Si(1)	115.0(7)	C(23)-C(22)-C(27)	118.0(3)
C(18)-C(16)-Si(1)	112.5(4)	C(23)-C(22)-C(3)	121.1(3)
C(17)A-C(16)-Si(1)	111.58(15)	C(27)-C(22)-C(3)	120.9(3)
C(17)B-C(16)-H(16)	122.6	C(24)-C(23)-C(22)	121.0(4)
C(18)-C(16)-H(16)	103.5	C(24)-C(23)-H(23)	119.5
C(17)A-C(16)-H(16)	103.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
Si(1)-C(16)-H(16)	103.5	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(4)
C(16)-C(17)A-H(17)A	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.9
C(16)-C(17)A-H(17)B	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.9
H(17)A-C(17)A-H(17)B	109.5	C(26)-C(25)-C(24)	120.0(4)
C(16)-C(17)A-H(17)C	109.5	C(26)-C(25)-H(25)	120.0
H(17)A-C(17)A-H(17)C	109.5	C(24)-C(25)-H(25)	120.0
H(17)B-C(17)A-H(17)C	109.5	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(4)
C(16)-C(17)B-H(17)D	109.5	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(16)-C(17)B-H(17)E	109.5	C(27)-C(26)-H(26)	119.8
H(17)D-C(17)B-H(17)E	109.5	O(2)-C(27)-C(26)	122.7(3)
C(16)-C(17)B-H(17)F	109.5	O(2)-C(27)-C(22)	117.1(3)
H(17)D-C(17)B-H(17)F	109.5	C(26)-C(27)-C(22)	120.1(3)
H(17)E-C(17)B-H(17)F	109.5	C(30)A-C(28)-C(29)	127.2(11)
C(16)-C(18)-H(18)A	109.5	C(30)A-C(28)-C(30)B	62.1(11)
C(16)-C(18)-H(18)B	109.5	C(29)-C(28)-C(30)B	98.7(9)
H(18)A-C(18)-H(18)B	109.5	C(30)A-C(28)-Si(2)	117.6(11)
C(16)-C(18)-H(18)C	109.5	C(29)-C(28)-Si(2)	114.9(5)
H(18)A-C(18)-H(18)C	109.5	C(30)B-C(28)-Si(2)	116.1(6)
H(18)B-C(18)-H(18)C	109.5	C(30)A-C(28)-H(28)	91.6
C(21)A-C(19)A-C(20)A	122(2)	C(29)-C(28)-H(28)	91.6
C(21)A-C(19)A-Si(1)	130(2)	C(30)B-C(28)-H(28)	32.3
C(20)A-C(19)A-Si(1)	95.9(14)	Si(2)-C(28)-H(28)	91.6
C(21)A-C(19)A-H(19)A	101.8	C(28)-C(29)-H(29)A	109.5
C(20)A-C(19)A-H(19)A	101.8	C(28)-C(29)-H(29)B	109.5
Si(1)-C(19)A-H(19)A	101.8	H(29)A-C(29)-H(29)B	109.5
C(21)B-C(19)B-C(20)B	115.4(10)	C(28)-C(29)-H(29)C	109.5
C(21)B-C(19)B-Si(1)	121.8(10)	H(29)A-C(29)-H(29)C	109.5
C(20)B-C(19)B-Si(1)	117.3(8)	H(29)B-C(29)-H(29)C	109.5
C(21)B-C(19)B-H(19)B	97.9	C(28)-C(30)A-H(30)A	109.5
C(20)B-C(19)B-H(19)B	97.8	C(28)-C(30)A-H(30)B	109.5
Si(1)-C(19)B-H(19)B	97.8	H(30)A-C(30)A-H(30)B	109.5
C(19)A-C(20)A-H(20)A	109.4	C(28)-C(30)A-H(30)C	109.5

H(30)A-C(30)A-H(30)C	109.5	H(36)B-C(36)A-H(36)C	109.5
H(30)B-C(30)A-H(30)C	109.5	C(37)-N(1)-C(1)	177.9(4)
C(28)-C(30)B-H(30)D	109.5	C(38)-N(2)-C(2)	177.2(4)
C(28)-C(30)B-H(30)E	109.5	C(12)-O(1)-Si(1)	133.3(2)
H(30)D-C(30)B-H(30)E	109.5	C(27)-O(2)-Si(2)	134.2(2)
C(28)-C(30)B-H(30)F	109.5	O(1)-Si(1)-C(19)B	105.1(4)
H(30)D-C(30)B-H(30)F	109.5	O(1)-Si(1)-C(19)A	90.3(11)
H(30)E-C(30)B-H(30)F	109.5	C(19)B-Si(1)-C(19)A	18.7(12)
C(32)-C(31)-C(33)	111.7(5)	O(1)-Si(1)-C(16)	110.17(19)
C(32)-C(31)-Si(2)	113.2(4)	C(19)B-Si(1)-C(16)	114.6(5)
C(33)-C(31)-Si(2)	115.7(3)	C(19)A-Si(1)-C(16)	131.9(9)
C(32)-C(31)-H(31)	105.0	O(1)-Si(1)-C(13)	112.0(2)
C(33)-C(31)-H(31)	105.0	C(19)B-Si(1)-C(13)	107.9(4)
Si(2)-C(31)-H(31)	105.0	C(19)A-Si(1)-C(13)	104.0(8)
C(31)-C(32)-H(32)A	109.5	C(16)-Si(1)-C(13)	107.2(2)
C(31)-C(32)-H(32)B	109.5	O(2)-Si(2)-C(34)A	101.5(5)
H(32)A-C(32)-H(32)B	109.5	O(2)-Si(2)-C(31)	108.14(16)
C(31)-C(32)-H(32)C	109.5	C(34)A-Si(2)-C(31)	121.1(5)
H(32)A-C(32)-H(32)C	109.5	O(2)-Si(2)-C(28)	112.7(2)
H(32)B-C(32)-H(32)C	109.5	C(34)A-Si(2)-C(28)	104.6(7)
C(31)-C(33)-H(33)A	109.5	C(31)-Si(2)-C(28)	108.8(3)
C(31)-C(33)-H(33)B	109.5	O(2)-Si(2)-C(34)B	102.3(3)
H(33)A-C(33)-H(33)B	109.5	C(34)A-Si(2)-C(34)B	17.3(7)
C(31)-C(33)-H(33)C	109.5	C(31)-Si(2)-C(34)B	105.2(5)
H(33)A-C(33)-H(33)C	109.5	C(28)-Si(2)-C(34)B	119.0(5)
H(33)B-C(33)-H(33)C	109.5	C(36)B-C(34)B-C(35)B	84.7(12)
C(36)A-C(34)A-C(35)A	94.0(13)	C(36)B-C(34)B-Si(2)	108.7(9)
C(36)A-C(34)A-Si(2)	115.8(12)	C(35)B-C(34)B-Si(2)	100.5(10)
C(35)A-C(34)A-Si(2)	114.1(10)	C(36)B-C(34)B-H(34)B	118.9
C(36)A-C(34)A-H(34)A	110.6	C(35)B-C(34)B-H(34)B	119.0
C(35)A-C(34)A-H(34)A	110.6	Si(2)-C(34)B-H(34)B	118.9
Si(2)-C(34)A-H(34)A	110.6	C(34)B-C(35)B-H(35)D	109.4
C(34)A-C(35)A-H(35)A	109.5	C(34)B-C(35)B-H(35)E	109.5
C(34)A-C(35)A-H(35)B	109.5	H(35)D-C(35)B-H(35)E	109.5
H(35)A-C(35)A-H(35)B	109.5	C(34)B-C(35)B-H(35)F	109.5
C(34)A-C(35)A-H(35)C	109.5	H(35)D-C(35)B-H(35)F	109.5
H(35)A-C(35)A-H(35)C	109.5	H(35)E-C(35)B-H(35)F	109.5
H(35)B-C(35)A-H(35)C	109.5	C(34)B-C(36)B-H(36)D	109.5
C(34)A-C(36)A-H(36)A	109.5	C(34)B-C(36)B-H(36)E	109.5
C(34)A-C(36)A-H(36)B	109.5	H(36)D-C(36)B-H(36)E	109.5
H(36)A-C(36)A-H(36)B	109.5	C(34)B-C(36)B-H(36)F	109.5
C(34)A-C(36)A-H(36)C	109.5	H(36)D-C(36)B-H(36)F	109.5
H(36)A-C(36)A-H(36)C	109.5	H(36)E-C(36)B-H(36)F	109.5

### 6.3.3 Torsionswinkel (deg)

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(5)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.3(6)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	179.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	3.4(5)
C(6)-C(1)-C(2)-N(2)	178.8(3)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-175.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-1.4(4)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-2.1(5)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-177.6(3)	N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.3(5)	C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	177.0(3)
N(2)-C(2)-C(3)-C(22)	4.2(4)	N(1)-C(1)-C(6)-C(7)	-2.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(22)	-176.9(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	118.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.1(5)	C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-60.4(5)
C(22)-C(3)-C(4)-C(5)	178.0(3)	C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-59.2(5)



C(1)-C(6)-C(7)-C(12)	121.7(4)	C(17)B-C(16)-Si(1)-C(19)B	62.0(8)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.5(6)	C(18)-C(16)-Si(1)-C(19)B	-50.5(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-178.4(3)	C(17)A-C(16)-Si(1)-C(19)B	87.7(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	0.2(7)	C(17)B-C(16)-Si(1)-C(19)A	53.5(15)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.3(7)	C(18)-C(16)-Si(1)-C(19)A	-59.1(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.7(7)	C(17)A-C(16)-Si(1)-C(19)A	79.2(13)
C(10)-C(11)-C(12)-O(1)	177.2(4)	C(17)B-C(16)-Si(1)-C(13)	-178.3(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.0(6)	C(18)-C(16)-Si(1)-C(13)	69.2(5)
C(8)-C(7)-C(12)-O(1)	-177.4(3)	C(17)A-C(16)-Si(1)-C(13)	-152.6(2)
C(6)-C(7)-C(12)-O(1)	0.6(5)	C(15)-C(13)-Si(1)-O(1)	-89.3(6)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	0.9(5)	C(14)-C(13)-Si(1)-O(1)	37.3(7)
C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	178.8(3)	C(15)-C(13)-Si(1)-C(19)B	155.5(8)
C(2)-C(3)-C(22)-C(23)	-115.7(4)	C(14)-C(13)-Si(1)-C(19)B	-77.8(8)
C(4)-C(3)-C(22)-C(23)	66.2(5)	C(15)-C(13)-Si(1)-C(19)A	174.6(13)
C(2)-C(3)-C(22)-C(27)	64.0(4)	C(14)-C(13)-Si(1)-C(19)A	-58.8(13)
C(4)-C(3)-C(22)-C(27)	-114.1(4)	C(15)-C(13)-Si(1)-C(16)	31.6(7)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.3(6)	C(14)-C(13)-Si(1)-C(16)	158.3(6)
C(3)-C(22)-C(23)-C(24)	178.4(3)	C(27)-O(2)-Si(2)-C(34)A	-153.1(7)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.9(7)	C(27)-O(2)-Si(2)-C(31)	78.4(4)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	2.3(7)	C(27)-O(2)-Si(2)-C(28)	-41.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.3(6)	C(27)-O(2)-Si(2)-C(34)B	-170.8(6)
C(25)-C(26)-C(27)-O(2)	-178.7(4)	C(36)A-C(34)A-Si(2)-O(2)	-42.5(14)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-1.0(6)	C(35)A-C(34)A-Si(2)-O(2)	-150.1(11)
C(23)-C(22)-C(27)-O(2)	-179.9(3)	C(36)A-C(34)A-Si(2)-C(31)	77.1(14)
C(3)-C(22)-C(27)-O(2)	0.4(4)	C(35)A-C(34)A-Si(2)-C(31)	-30.5(15)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	2.3(5)	C(36)A-C(34)A-Si(2)-C(28)	-159.9(13)
C(3)-C(22)-C(27)-C(26)	-177.4(3)	C(35)A-C(34)A-Si(2)-C(28)	92.6(12)
C(6)-C(1)-N(1)-C(37)	162(13)	C(36)A-C(34)A-Si(2)-C(34)B	52(2)
C(2)-C(1)-N(1)-C(37)	-18(13)	C(35)A-C(34)A-Si(2)-C(34)B	-55(2)
C(3)-C(2)-N(2)-C(38)	3(8)	C(32)-C(31)-Si(2)-O(2)	47.3(5)
C(1)-C(2)-N(2)-C(38)	-176(100)	C(33)-C(31)-Si(2)-O(2)	178.1(4)
C(11)-C(12)-O(1)-Si(1)	52.1(5)	C(32)-C(31)-Si(2)-C(34)A	-69.0(8)
C(7)-C(12)-O(1)-Si(1)	-129.8(3)	C(33)-C(31)-Si(2)-C(34)A	61.8(9)
C(26)-C(27)-O(2)-Si(2)	-53.1(5)	C(32)-C(31)-Si(2)-C(28)	169.9(4)
C(22)-C(27)-O(2)-Si(2)	129.1(3)	C(33)-C(31)-Si(2)-C(28)	-59.3(5)
C(12)-O(1)-Si(1)-C(19)B	157.8(6)	C(32)-C(31)-Si(2)-C(34)B	-61.6(5)
C(12)-O(1)-Si(1)-C(19)A	146.2(8)	C(33)-C(31)-Si(2)-C(34)B	69.2(6)
C(12)-O(1)-Si(1)-C(16)	-78.3(4)	C(30)A-C(28)-Si(2)-O(2)	-112.2(13)
C(12)-O(1)-Si(1)-C(13)	40.9(4)	C(29)-C(28)-Si(2)-O(2)	72.9(7)
C(21)B-C(19)B-Si(1)-O(1)	179.7(13)	C(30)B-C(28)-Si(2)-O(2)	-41.5(8)
C(20)B-C(19)B-Si(1)-O(1)	27.2(13)	C(30)A-C(28)-Si(2)-C(34)A	-2.8(14)
C(21)B-C(19)B-Si(1)-C(19)A	-141(4)	C(29)-C(28)-Si(2)-C(34)A	-177.7(8)
C(20)B-C(19)B-Si(1)-C(19)A	66(3)	C(30)B-C(28)-Si(2)-C(34)A	67.9(9)
C(21)B-C(19)B-Si(1)-C(16)	58.7(15)	C(30)A-C(28)-Si(2)-C(31)	127.9(13)
C(20)B-C(19)B-Si(1)-C(16)	-93.9(12)	C(29)-C(28)-Si(2)-C(31)	-47.0(7)
C(21)B-C(19)B-Si(1)-C(13)	-60.6(15)	C(30)B-C(28)-Si(2)-C(31)	-161.4(7)
C(20)B-C(19)B-Si(1)-C(13)	146.8(11)	C(30)A-C(28)-Si(2)-C(34)B	7.5(14)
C(21)A-C(19)A-Si(1)-O(1)	-121(4)	C(29)-C(28)-Si(2)-C(34)B	-167.4(8)
C(20)A-C(19)A-Si(1)-O(1)	98.6(17)	C(30)B-C(28)-Si(2)-C(34)B	78.2(9)
C(21)A-C(19)A-Si(1)-C(19)B	96(6)	O(2)-Si(2)-C(34)B-C(36)B	59.3(8)
C(20)A-C(19)A-Si(1)-C(19)B	-44(2)	C(34)A-Si(2)-C(34)B-C(36)B	-30(2)
C(21)A-C(19)A-Si(1)-C(16)	121(3)	C(31)-Si(2)-C(34)B-C(36)B	172.3(7)
C(20)A-C(19)A-Si(1)-C(16)	-19(3)	C(28)-Si(2)-C(34)B-C(36)B	-65.6(8)
C(21)A-C(19)A-Si(1)-C(13)	-8(4)	O(2)-Si(2)-C(34)B-C(35)B	147.3(10)
C(20)A-C(19)A-Si(1)-C(13)	-148.6(15)	C(34)A-Si(2)-C(34)B-C(35)B	58(2)
C(17)B-C(16)-Si(1)-O(1)	-56.2(7)	C(31)-Si(2)-C(34)B-C(35)B	-99.8(11)
C(18)-C(16)-Si(1)-O(1)	-168.7(4)	C(28)-Si(2)-C(34)B-C(35)B	22.4(12)
C(17)A-C(16)-Si(1)-O(1)	-30.49(19)		

### 6.3.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.3809(2)	0.14754(16)	0.61881(18)	0.0753(8)
C(2)	0.3864(2)	0.10973(15)	0.69444(17)	0.0722(7)
C(3)	0.2925(3)	0.08257(15)	0.70836(18)	0.0762(8)
C(4)	0.1932(3)	0.09360(19)	0.6427(2)	0.0927(10)
H(4)	0.1283	0.0760	0.6497	0.111
C(5)	0.1876(3)	0.1301(2)	0.5667(2)	0.0935(10)
H(5)	0.1195	0.1352	0.5229	0.112
C(6)	0.2803(2)	0.15924(16)	0.55418(19)	0.0775(8)
C(7)	0.2727(3)	0.20222(16)	0.4753(2)	0.0811(8)
C(8)	0.3038(3)	0.26533(19)	0.4884(3)	0.1023(11)
H(8)	0.3314	0.2808	0.5471	0.123
C(9)	0.2951(4)	0.3066(2)	0.4166(3)	0.1156(13)
H(9)	0.3169	0.3493	0.4268	0.139
C(10)	0.2541(4)	0.2838(2)	0.3302(3)	0.1112(12)
H(10)	0.2476	0.3112	0.2814	0.133
C(11)	0.2229(4)	0.2215(2)	0.3155(2)	0.1069(12)
H(11)	0.1959	0.2065	0.2564	0.128
C(12)	0.2306(3)	0.17963(19)	0.3870(2)	0.0872(9)
C(13)	0.3737(5)	0.0549(3)	0.3150(4)	0.1472(19)
H(13)	0.3884	0.0099	0.3038	0.177
C(14)	0.4536(6)	0.0708(5)	0.4045(6)	0.251(5)
H(14)A	0.4514	0.1161	0.4152	0.301
H(14)B	0.5274	0.0588	0.4047	0.301
H(14)C	0.4336	0.0478	0.4513	0.301
C(15)	0.4093(7)	0.0921(5)	0.2476(7)	0.229(4)
H(15)C	0.3611	0.0828	0.1883	0.275
H(15)B	0.4843	0.0808	0.2507	0.275
H(15)A	0.4056	0.1371	0.2599	0.275
C(16)	0.1386(4)	0.0687(3)	0.1907(3)	0.1413(18)
H(16)	0.1815	0.1004	0.1680	0.170
C(17)A	0.0245(4)	0.1043(3)	0.1819(3)	0.137(4)
H(17)A	0.0374	0.1403	0.2224	0.164
H(17)B	-0.0263	0.0751	0.1971	0.164
H(17)C	-0.0066	0.1190	0.1209	0.164
C(17)B	0.0128(10)	0.0743(7)	0.1742(10)	0.155(5)
H(17)D	-0.0029	0.1107	0.2065	0.186
H(17)E	-0.0144	0.0360	0.1951	0.186
H(17)F	-0.0231	0.0796	0.1107	0.186
C(18)	0.1411(6)	0.0081(4)	0.1325(5)	0.207(4)
H(18)A	0.1145	0.0190	0.0696	0.249
H(18)B	0.0943	-0.0246	0.1459	0.249
H(18)C	0.2159	-0.0077	0.1463	0.249
C(19)A	0.2106(19)	-0.0012(13)	0.399(2)	0.303(18)
H(19)A	0.2011	0.0270	0.4473	0.364
C(19)B	0.1895(11)	-0.0157(5)	0.3647(10)	0.123(3)
H(19)B	0.2564	-0.0165	0.4169	0.147
C(20)A	0.0922(15)	-0.0210(9)	0.3525(13)	0.186(6)
H(20)A	0.0637	-0.0454	0.3936	0.223
H(20)B	0.0902	-0.0467	0.3006	0.223
H(20)C	0.0473	0.0167	0.3337	0.223
C(20)B	0.1020(11)	-0.0106(6)	0.4179(11)	0.153(4)
H(20)D	0.1308	-0.0303	0.4762	0.183
H(20)E	0.0349	-0.0321	0.3847	0.183
H(20)F	0.0862	0.0338	0.4254	0.183
C(21)A	0.2817(18)	-0.0411(10)	0.4439(17)	0.260(9)
H(21)A	0.2793	-0.0793	0.4086	0.312
H(21)B	0.2652	-0.0518	0.4990	0.312



H(21)C	0.3546	-0.0225	0.4579	0.312
C(21)B	0.2003(14)	-0.0728(6)	0.3326(11)	0.185(5)
H(21)D	0.1284	-0.0924	0.3100	0.221
H(21)E	0.2467	-0.0989	0.3798	0.221
H(21)F	0.2337	-0.0688	0.2844	0.221
C(22)	0.2987(3)	0.04524(15)	0.79126(19)	0.0766(8)
C(23)	0.2735(3)	-0.01979(18)	0.7868(3)	0.0994(10)
H(23)	0.2505	-0.0400	0.7308	0.119
C(24)	0.2818(4)	-0.05470(19)	0.8639(3)	0.1111(12)
H(24)	0.2635	-0.0981	0.8596	0.133
C(25)	0.3168(4)	-0.0261(2)	0.9465(3)	0.1071(12)
H(25)	0.3249	-0.0502	0.9986	0.128
C(26)	0.3400(3)	0.03800(18)	0.9529(2)	0.0977(10)
H(26)	0.3625	0.0575	1.0094	0.117
C(27)	0.3304(3)	0.07421(15)	0.8758(2)	0.0791(8)
C(28)	0.1626(5)	0.2004(3)	0.9139(4)	0.154(2)
H(28)	0.1485	0.1699	0.8635	0.185
C(29)	0.1274(7)	0.1525(5)	0.9719(9)	0.273(6)
H(29)A	0.0534	0.1381	0.9418	0.327
H(29)B	0.1289	0.1721	1.0285	0.327
H(29)C	0.1774	0.1166	0.9828	0.327
C(30)A	0.0920(18)	0.2502(10)	0.8549(17)	0.276(10)
H(30)A	0.0775	0.2842	0.8918	0.331
H(30)B	0.0230	0.2312	0.8206	0.331
H(30)C	0.1302	0.2671	0.8144	0.331
C(30)B	0.0864(9)	0.1792(7)	0.8217(7)	0.158(4)
H(30)D	0.0996	0.2057	0.7751	0.190
H(30)E	0.0102	0.1834	0.8212	0.190
H(30)F	0.1016	0.1352	0.8111	0.190
C(31)	0.3921(4)	0.2014(2)	1.0483(3)	0.1163(14)
H(31)	0.3652	0.1635	1.0732	0.140
C(32)	0.5161(5)	0.1903(3)	1.0663(5)	0.186(3)
H(32)A	0.5496	0.1828	1.1297	0.224
H(32)B	0.5492	0.2275	1.0481	0.224
H(32)C	0.5278	0.1537	1.0325	0.224
C(33)	0.3686(6)	0.2577(3)	1.1028(4)	0.181(3)
H(33)A	0.2898	0.2626	1.0909	0.217
H(33)B	0.3993	0.2962	1.0857	0.217
H(33)C	0.4021	0.2497	1.1661	0.217
C(34)A	0.3318(17)	0.2666(6)	0.8506(11)	0.160(8)
H(34)A	0.2662	0.2700	0.7977	0.192
C(35)A	0.3620(11)	0.3370(4)	0.9012(8)	0.134(3)
H(35)A	0.3329	0.3706	0.8584	0.161
H(35)B	0.4412	0.3414	0.9245	0.161
H(35)C	0.3294	0.3397	0.9500	0.161
C(36)A	0.4302(13)	0.2643(6)	0.8237(13)	0.177(5)
H(36)A	0.4418	0.2213	0.8061	0.212
H(36)B	0.4923	0.2773	0.8733	0.212
H(36)C	0.4231	0.2928	0.7735	0.212
C(37)	0.5621(4)	0.1945(3)	0.6056(3)	0.1389(19)
C(38)	0.5735(3)	0.0877(2)	0.8095(3)	0.1096(12)
N(1)	0.4795(2)	0.17348(16)	0.61003(18)	0.0929(8)
N(2)	0.4897(2)	0.09856(13)	0.75624(16)	0.0820(7)
O(1)	0.1955(2)	0.11765(13)	0.37386(15)	0.1045(8)
O(2)	0.3546(2)	0.13807(11)	0.87862(15)	0.0946(7)
Si(1)	0.22130(11)	0.05800(6)	0.31152(7)	0.1057(4)
Si(2)	0.31422(8)	0.20131(5)	0.92588(6)	0.0864(4)
C(34)B	0.3747(13)	0.2712(5)	0.8750(9)	0.106(3)
H(34)B	0.4532	0.2824	0.9013	0.127
C(35)B	0.2784(17)	0.3272(9)	0.8696(16)	0.237(9)
H(35)D	0.2901	0.3462	0.9282	0.284

H(35)E	0.2059	0.3078	0.8506	0.284
H(35)F	0.2835	0.3597	0.8270	0.284
C(36)B	0.3228(12)	0.2688(5)	0.7641(6)	0.132(3)
H(36)D	0.2440	0.2617	0.7485	0.159
H(36)E	0.3570	0.2344	0.7405	0.159
H(36)F	0.3372	0.3088	0.7388	0.159

### 6.3.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.0751(17)	0.098(2)	0.0530(14)	-0.0042(13)	0.0182(12)	-0.0020(14)
C(2)	0.0708(16)	0.0911(19)	0.0517(14)	-0.0029(12)	0.0134(12)	0.0044(14)
C(3)	0.0819(18)	0.091(2)	0.0530(14)	-0.0032(13)	0.0158(12)	-0.0021(15)
C(4)	0.0788(19)	0.126(3)	0.0677(18)	0.0084(17)	0.0131(15)	-0.0119(18)
C(5)	0.0755(19)	0.132(3)	0.0643(17)	0.0110(17)	0.0065(14)	-0.0015(18)
C(6)	0.0771(17)	0.098(2)	0.0544(14)	0.0031(13)	0.0144(12)	0.0057(15)
C(7)	0.0853(19)	0.095(2)	0.0599(15)	0.0083(14)	0.0173(13)	0.0080(16)
C(8)	0.112(3)	0.106(3)	0.083(2)	0.005(2)	0.0187(19)	0.004(2)
C(9)	0.131(3)	0.097(3)	0.114(3)	0.021(2)	0.030(3)	0.007(2)
C(10)	0.128(3)	0.114(3)	0.090(3)	0.029(2)	0.030(2)	0.017(2)
C(11)	0.131(3)	0.122(3)	0.0633(19)	0.0173(19)	0.0224(19)	0.010(2)
C(12)	0.096(2)	0.101(2)	0.0631(17)	0.0084(16)	0.0209(15)	0.0089(18)
C(13)	0.150(4)	0.170(5)	0.113(4)	-0.004(3)	0.026(3)	0.037(4)
C(14)	0.148(6)	0.395(15)	0.183(8)	-0.010(8)	0.006(5)	0.055(7)
C(15)	0.172(7)	0.276(10)	0.255(10)	0.077(8)	0.085(7)	-0.022(6)
C(16)	0.129(4)	0.195(5)	0.091(3)	-0.037(3)	0.017(2)	0.013(3)
C(17)A	0.112(6)	0.153(8)	0.125(7)	-0.021(6)	0.003(5)	0.005(6)
C(17)B	0.161(8)	0.165(8)	0.136(7)	-0.056(6)	0.037(6)	0.025(6)
C(18)	0.187(6)	0.279(9)	0.137(5)	-0.098(6)	0.018(4)	0.016(6)
C(19)A	0.30(2)	0.28(2)	0.33(2)	-0.014(10)	0.078(11)	0.013(10)
C(19)B	0.148(7)	0.092(5)	0.137(7)	0.014(5)	0.056(6)	-0.023(5)
C(20)A	0.174(9)	0.185(9)	0.183(10)	-0.002(8)	0.029(8)	-0.010(8)

## 6.4 Kristallstrukturdaten des Dihydroimidazols (*R,R*)-145

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$
Molgewicht	332.82 g/mol
Kristallgröße	0.35 x 0.4 x 0.5 mm, farblose Prismen
Raumgruppe	P 21 21 21 (orthorhombisch)
Gitterkonstanten	$a = 12.003(2) \text{ \AA}$ $b = 14.236(2) \text{ \AA}$ $c = 19.976(3) \text{ \AA}$ $V = 3413.4(9) \text{ \AA}^3$
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 90.00^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 8 \text{ F}(000) = 1392$
Temperatur	299(2) K
Dichte	1.295 g cm <sup>-3</sup>
_diffraction_temperature	299(2)
_diffraction_radiation_wavelength	1.54180
_diffraction_radiation_type	CuK $\alpha$
_diffraction_radiation_source	'fine-focus sealed tube'
_diffraction_radiation_monochromator	graphite

```

_diffrn_measurement_device_type 'Enraf-Nonius CAD-4'
_diffrn_measurement_method      \w/2\q
_diffrn_detector_area_resol_mean ?
_diffrn_standards_number        3
_diffrn_standards_interval_count ?
_diffrn_standards_interval_time 120
_diffrn_standards_decay_%       1.0
_diffrn_reflns_number           6509
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0921
_diffrn_reflns_av_sigmal/netI   0.0184
_diffrn_reflns_limit_h_min      -14
_diffrn_reflns_limit_h_max      14
_diffrn_reflns_limit_k_min      -16
_diffrn_reflns_limit_k_max      0
_diffrn_reflns_limit_l_min      -23
_diffrn_reflns_limit_l_max      0
_diffrn_reflns_theta_min        3.81
_diffrn_reflns_theta_max        66.95
_reflns_number_total            6075
_reflns_number_gt               5800
_reflns_threshold_expression     >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type          full
_refine_ls_weighting_scheme     calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[sigma^2(Fo^2)+(0.1568P)^2+0.7972P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary    direct
_atom_sites_solution_secondary  difmap
_atom_sites_solution_hydrogens  geom
_refine_ls_hydrogen_treatment   mixed
_refine_ls_extinction_method     none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_abs_structure_details
'Flack H D (1983), Acta Cryst. A39, 876-881, 2661 Friedel pairs'
_refine_ls_abs_structure Flack  0.02(2)
_refine_ls_number_reflns        6075
_refine_ls_number_parameters     439
_refine_ls_number_restraints     2
_refine_ls_R_factor_all          0.0733
_refine_ls_R_factor_gt           0.0706
_refine_ls_wR_factor_ref         0.2004
_refine_ls_wR_factor_gt          0.1963
_refine_ls_goodness_of_fit_ref   1.049
_refine_ls_restrained_S_all      1.049
_refine_ls_shift/su_max          0.004
_refine_ls_shift/su_mean         0.001

```

### 6.4.1 Bindungslängen (Å)

Cl(1)-C(5)	1.732(4)	Cl(2)-C(26)	1.727(4)
N(1)-C(3)	1.360(4)	N(3)-C(24)	1.375(4)
N(1)-C(1)	1.456(4)	N(3)-C(22)	1.442(4)
N(1)-H(1)N	0.875(19)	N(3)-H(3)N	0.887(19)
N(2)-C(3)	1.288(4)	N(4)-C(24)	1.292(4)
N(2)-C(2)	1.463(4)	N(4)-C(23)	1.473(4)
C(1)-C(10)	1.498(4)	C(22)-C(31)	1.510(4)
C(1)-C(2)	1.578(3)	C(22)-C(23)	1.578(3)
C(1)-H(1)	0.9800	C(22)-H(23)	0.9800
C(2)-C(16)	1.500(4)	C(23)-C(37)	1.513(4)
C(2)-H(2)	0.9800	C(23)-H(22)	0.9800
C(3)-C(4)	1.469(4)	C(24)-C(25)	1.464(4)
C(4)-C(9)	1.390(5)	C(25)-C(26)	1.375(5)
C(4)-C(5)	1.404(5)	C(25)-C(30)	1.411(5)
C(5)-C(6)	1.379(5)	C(26)-C(27)	1.380(6)
C(6)-C(7)	1.348(7)	C(27)-C(28)	1.379(7)
C(6)-H(6)	0.9300	C(27)-H(27)	0.9300
C(7)-C(8)	1.400(8)	C(28)-C(29)	1.375(8)
C(7)-H(7)	0.9300	C(28)-H(28)	0.9300
C(8)-C(9)	1.364(6)	C(29)-C(30)	1.367(6)
C(8)-H(8)	0.9300	C(29)-H(29)	0.9300
C(9)-H(9)	0.9300	C(30)-H(30)	0.9300
C(10)-C(11)	1.379(5)	C(31)-C(36)	1.373(5)
C(10)-C(15)	1.388(5)	C(31)-C(32)	1.376(5)
C(11)-C(12)	1.407(6)	C(32)-C(33)	1.379(6)
C(11)-H(11)	0.9300	C(32)-H(32)	0.9300
C(12)-C(13)	1.348(8)	C(33)-C(34)	1.400(9)
C(12)-H(12)	0.9300	C(33)-H(33)	0.9300
C(13)-C(14)	1.386(8)	C(34)-C(35)	1.356(9)
C(13)-H(13)	0.9300	C(34)-H(34)	0.9300
C(14)-C(15)	1.401(6)	C(35)-C(36)	1.390(7)
C(14)-H(14)	0.9300	C(35)-H(35)	0.9300
C(15)-H(15)	0.9300	C(36)-H(36)	0.9300
C(16)-C(21)	1.376(5)	C(37)-C(42)	1.369(5)
C(16)-C(17)	1.383(5)	C(37)-C(38)	1.384(5)
C(17)-C(18)	1.349(7)	C(38)-C(39)	1.380(5)
C(17)-H(17)	0.9300	C(38)-H(38)	0.9300
C(18)-C(19)	1.380(10)	C(39)-C(40)	1.329(7)
C(18)-H(18)	0.9300	C(39)-H(39)	0.9300
C(19)-C(20)	1.363(9)	C(40)-C(41)	1.373(8)
C(19)-H(19)	0.9300	C(40)-H(40)	0.9300
C(20)-C(21)	1.395(6)	C(41)-C(42)	1.401(7)
C(20)-H(20)	0.9300	C(41)-H(41)	0.9300
C(21)-H(21)	0.9300	C(42)-H(42)	0.9300

### 6.4.2 Bindungswinkel (deg)

C(3)-N(1)-C(1)	109.4(2)	N(1)-C(1)-H(1)	109.4
C(3)-N(1)-H(1)N	122(3)	C(10)-C(1)-H(1)	109.4
C(1)-N(1)-H(1)N	122(3)	C(2)-C(1)-H(1)	109.4
C(3)-N(2)-C(2)	106.9(2)	N(2)-C(2)-C(16)	114.3(3)
N(1)-C(1)-C(10)	113.5(3)	N(2)-C(2)-C(1)	106.1(2)
N(1)-C(1)-C(2)	99.7(2)	C(16)-C(2)-C(1)	111.9(2)
C(10)-C(1)-C(2)	114.9(2)	N(2)-C(2)-H(2)	108.1

C(16)-C(2)-H(2)	108.1	C(22)-N(3)-H(3)N	128(3)
C(1)-C(2)-H(2)	108.1	C(24)-N(4)-C(23)	107.3(2)
N(2)-C(3)-N(1)	116.2(3)	N(3)-C(22)-C(31)	114.3(3)
N(2)-C(3)-C(4)	126.1(3)	N(3)-C(22)-C(23)	100.5(2)
N(1)-C(3)-C(4)	117.6(3)	C(31)-C(22)-C(23)	112.0(2)
C(9)-C(4)-C(5)	116.7(3)	N(3)-C(22)-H(23)	109.9
C(9)-C(4)-C(3)	120.3(3)	C(31)-C(22)-H(23)	109.9
C(5)-C(4)-C(3)	123.0(3)	C(23)-C(22)-H(23)	109.9
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(4)	N(4)-C(23)-C(37)	112.6(2)
C(6)-C(5)-Cl(1)	118.2(3)	N(4)-C(23)-C(22)	105.0(2)
C(4)-C(5)-Cl(1)	120.6(3)	C(37)-C(23)-C(22)	112.5(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.1(4)	N(4)-C(23)-H(22)	108.9
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	C(37)-C(23)-H(22)	108.9
C(5)-C(6)-H(6)	119.5	C(22)-C(23)-H(22)	108.9
C(6)-C(7)-C(8)	118.9(4)	N(4)-C(24)-N(3)	115.3(3)
C(6)-C(7)-H(7)	120.5	N(4)-C(24)-C(25)	124.9(2)
C(8)-C(7)-H(7)	120.5	N(3)-C(24)-C(25)	119.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(4)	C(26)-C(25)-C(30)	116.6(3)
C(9)-C(8)-H(8)	119.8	C(26)-C(25)-C(24)	124.5(3)
C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(30)-C(25)-C(24)	118.9(3)
C(8)-C(9)-C(4)	121.7(4)	C(25)-C(26)-C(27)	122.4(4)
C(8)-C(9)-H(9)	119.2	C(25)-C(26)-Cl(2)	120.8(3)
C(4)-C(9)-H(9)	119.2	C(27)-C(26)-Cl(2)	116.9(3)
C(11)-C(10)-C(15)	118.7(3)	C(28)-C(27)-C(26)	119.7(4)
C(11)-C(10)-C(1)	120.5(3)	C(28)-C(27)-H(27)	120.2
C(15)-C(10)-C(1)	120.8(3)	C(26)-C(27)-H(27)	120.2
C(10)-C(11)-C(12)	120.9(4)	C(29)-C(28)-C(27)	119.5(4)
C(10)-C(11)-H(11)	119.5	C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(12)-C(11)-H(11)	119.5	C(27)-C(28)-H(28)	120.3
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(5)	C(30)-C(29)-C(28)	120.5(4)
C(13)-C(12)-H(12)	119.9	C(30)-C(29)-H(29)	119.7
C(11)-C(12)-H(12)	119.9	C(28)-C(29)-H(29)	119.7
C(12)-C(13)-C(14)	120.0(4)	C(29)-C(30)-C(25)	121.3(4)
C(12)-C(13)-H(13)	120.0	C(29)-C(30)-H(30)	119.4
C(14)-C(13)-H(13)	120.0	C(25)-C(30)-H(30)	119.4
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(4)	C(36)-C(31)-C(32)	118.8(3)
C(13)-C(14)-H(14)	119.8	C(36)-C(31)-C(22)	122.0(3)
C(15)-C(14)-H(14)	119.8	C(32)-C(31)-C(22)	119.1(3)
C(10)-C(15)-C(14)	119.8(4)	C(31)-C(32)-C(33)	121.6(4)
C(10)-C(15)-H(15)	120.1	C(31)-C(32)-H(32)	119.2
C(14)-C(15)-H(15)	120.1	C(33)-C(32)-H(32)	119.2
C(21)-C(16)-C(17)	118.9(4)	C(32)-C(33)-C(34)	118.8(4)
C(21)-C(16)-C(2)	122.5(3)	C(32)-C(33)-H(33)	120.6
C(17)-C(16)-C(2)	118.6(4)	C(34)-C(33)-H(33)	120.6
C(18)-C(17)-C(16)	122.4(5)	C(35)-C(34)-C(33)	119.8(4)
C(18)-C(17)-H(17)	118.8	C(35)-C(34)-H(34)	120.1
C(16)-C(17)-H(17)	118.8	C(33)-C(34)-H(34)	120.1
C(17)-C(18)-C(19)	118.6(5)	C(34)-C(35)-C(36)	120.7(5)
C(17)-C(18)-H(18)	120.7	C(34)-C(35)-H(35)	119.7
C(19)-C(18)-H(18)	120.7	C(36)-C(35)-H(35)	119.7
C(20)-C(19)-C(18)	120.7(4)	C(31)-C(36)-C(35)	120.3(4)
C(20)-C(19)-H(19)	119.7	C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(18)-C(19)-H(19)	119.7	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(19)-C(20)-C(21)	120.3(5)	C(42)-C(37)-C(38)	117.1(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.9	C(42)-C(37)-C(23)	120.8(3)
C(21)-C(20)-H(20)	119.9	C(38)-C(37)-C(23)	122.1(3)
C(16)-C(21)-C(20)	119.1(4)	C(39)-C(38)-C(37)	121.1(4)
C(16)-C(21)-H(21)	120.5	C(39)-C(38)-H(38)	119.4
C(20)-C(21)-H(21)	120.5	C(37)-C(38)-H(38)	119.4
C(24)-N(3)-C(22)	109.3(2)	C(40)-C(39)-C(38)	121.6(5)
C(24)-N(3)-H(3)N	122(3)	C(40)-C(39)-H(39)	119.2

C(38)-C(39)-H(39)	119.2	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(39)-C(40)-C(41)	119.2(4)	C(42)-C(41)-H(41)	120.0
C(39)-C(40)-H(40)	120.4	C(37)-C(42)-C(41)	121.0(5)
C(41)-C(40)-H(40)	120.4	C(37)-C(42)-H(42)	119.5
C(40)-C(41)-C(42)	120.0(4)	C(41)-C(42)-H(42)	119.5

### 6.4.3 Torsionswinkel (deg)

C(3)-N(1)-C(1)-C(10)	135.4(3)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	1.2(5)
C(3)-N(1)-C(1)-C(2)	12.6(3)	C(2)-C(16)-C(21)-C(20)	-179.7(3)
C(3)-N(2)-C(2)-C(16)	130.4(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-1.1(6)
C(3)-N(2)-C(2)-C(1)	6.5(3)	C(24)-N(3)-C(22)-C(31)	105.2(3)
N(1)-C(1)-C(2)-N(2)	-11.4(3)	C(24)-N(3)-C(22)-C(23)	-14.8(3)
C(10)-C(1)-C(2)-N(2)	-133.1(3)	C(24)-N(4)-C(23)-C(37)	111.8(3)
N(1)-C(1)-C(2)-C(16)	-136.8(3)	C(24)-N(4)-C(23)-C(22)	-11.0(3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(16)	101.5(3)	N(3)-C(22)-C(23)-N(4)	15.4(3)
C(2)-N(2)-C(3)-N(1)	1.9(4)	C(31)-C(22)-C(23)-N(4)	-106.4(3)
C(2)-N(2)-C(3)-C(4)	177.0(3)	N(3)-C(22)-C(23)-C(37)	-107.5(3)
C(1)-N(1)-C(3)-N(2)	-10.3(4)	C(31)-C(22)-C(23)-C(37)	130.8(3)
C(1)-N(1)-C(3)-C(4)	174.1(3)	C(23)-N(4)-C(24)-N(3)	1.7(4)
N(2)-C(3)-C(4)-C(9)	-125.8(4)	C(23)-N(4)-C(24)-C(25)	-177.2(3)
N(1)-C(3)-C(4)-C(9)	49.3(4)	C(22)-N(3)-C(24)-N(4)	9.5(4)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	57.9(5)	C(22)-N(3)-C(24)-C(25)	-171.6(3)
N(1)-C(3)-C(4)-C(5)	-127.0(3)	N(4)-C(24)-C(25)-C(26)	-47.2(5)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	1.1(5)	N(3)-C(24)-C(25)-C(26)	134.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	177.6(3)	N(4)-C(24)-C(25)-C(30)	133.8(3)
C(9)-C(4)-C(5)-Cl(1)	-178.1(3)	N(3)-C(24)-C(25)-C(30)	-45.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)-Cl(1)	-1.6(4)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.0(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-0.2(6)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	179.9(3)
Cl(1)-C(5)-C(6)-C(7)	179.0(3)	C(30)-C(25)-C(26)-Cl(2)	178.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-1.1(6)	C(24)-C(25)-C(26)-Cl(2)	-0.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1.6(7)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.1(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	-0.7(6)	Cl(2)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.3(3)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.6(5)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.9(7)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	-177.2(4)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-0.9(8)
N(1)-C(1)-C(10)-C(11)	-51.0(4)	C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	0.0(7)
C(2)-C(1)-C(10)-C(11)	62.9(4)	C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	1.0(5)
N(1)-C(1)-C(10)-C(15)	127.8(3)	C(24)-C(25)-C(30)-C(29)	-179.9(4)
C(2)-C(1)-C(10)-C(15)	-118.3(3)	N(3)-C(22)-C(31)-C(36)	-26.8(4)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	0.7(5)	C(23)-C(22)-C(31)-C(36)	86.6(4)
C(1)-C(10)-C(11)-C(12)	179.5(3)	N(3)-C(22)-C(31)-C(32)	155.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.3(6)	C(23)-C(22)-C(31)-C(32)	-91.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.1(7)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.5(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.0(8)	C(22)-C(31)-C(32)-C(33)	177.3(3)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-0.7(6)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.5(7)
C(1)-C(10)-C(15)-C(14)	-179.6(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	2.1(7)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	0.4(7)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-2.6(8)
N(2)-C(2)-C(16)-C(21)	-13.2(4)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	0.0(6)
C(1)-C(2)-C(16)-C(21)	107.6(3)	C(22)-C(31)-C(36)-C(35)	-177.8(4)
N(2)-C(2)-C(16)-C(17)	165.9(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	1.6(8)
C(1)-C(2)-C(16)-C(17)	-73.3(4)	N(4)-C(23)-C(37)-C(42)	176.0(3)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.8(7)	C(22)-C(23)-C(37)-C(42)	-65.6(4)
C(2)-C(16)-C(17)-C(18)	179.0(5)	N(4)-C(23)-C(37)-C(38)	-4.0(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	2.1(8)	C(22)-C(23)-C(37)-C(38)	114.4(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.9(8)	C(42)-C(37)-C(38)-C(39)	-1.3(5)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.4(7)	C(23)-C(37)-C(38)-C(39)	178.7(3)

C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	1.4(6)	C(38)-C(37)-C(42)-C(41)	0.0(6)
C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	0.0(8)	C(23)-C(37)-C(42)-C(41)	179.9(4)
C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	-1.4(9)	C(40)-C(41)-C(42)-C(37)	1.4(8)

#### 6.4.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j a_{ai}$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
Cl(1)	0.29650(10)	0.73545(8)	0.43644(9)	0.0960(5)
N(1)	0.2722(2)	0.50086(19)	0.31297(12)	0.0504(6)
H(1)	0.245(3)	0.527(3)	0.2766(15)	0.060
N(2)	0.3223(2)	0.5114(2)	0.42113(11)	0.0473(6)
C(1)	0.3769(3)	0.4492(2)	0.31260(13)	0.0447(6)
H(1)	0.4342	0.4868	0.2902	0.054
C(2)	0.4012(3)	0.4462(2)	0.39018(13)	0.0439(6)
H(2)	0.3842	0.3828	0.4064	0.053
C(3)	0.2557(3)	0.5391(2)	0.37460(13)	0.0432(6)
C(4)	0.1596(3)	0.6019(2)	0.38322(14)	0.0472(6)
C(5)	0.1688(3)	0.6928(3)	0.40985(19)	0.0587(8)
C(6)	0.0773(4)	0.7509(3)	0.4149(2)	0.0734(11)
H(6)	0.0857	0.8108	0.4329	0.088
C(7)	-0.0241(4)	0.7224(4)	0.3941(2)	0.0794(13)
H(7)	-0.0856	0.7617	0.3984	0.095
C(8)	-0.0352(3)	0.6328(4)	0.3660(2)	0.0814(13)
H(8)	-0.1044	0.6129	0.3505	0.098
C(9)	0.0547(3)	0.5745(3)	0.36130(19)	0.0659(9)
H(9)	0.0454	0.5150	0.3429	0.079
C(10)	0.3687(3)	0.3550(2)	0.27948(14)	0.0476(7)
C(11)	0.2861(3)	0.2926(3)	0.29759(19)	0.0603(8)
H(11)	0.2356	0.3092	0.3309	0.072
C(12)	0.2773(4)	0.2043(3)	0.2664(2)	0.0747(11)
H(12)	0.2213	0.1628	0.2793	0.090
C(13)	0.3497(5)	0.1796(3)	0.2179(2)	0.0848(14)
H(13)	0.3437	0.1211	0.1975	0.102
C(14)	0.4330(5)	0.2413(4)	0.1986(2)	0.0889(16)
H(14)	0.4828	0.2240	0.1652	0.107
C(15)	0.4426(4)	0.3295(3)	0.22922(19)	0.0659(10)
H(15)	0.4984	0.3708	0.2159	0.079
C(16)	0.5211(3)	0.4666(3)	0.40557(13)	0.0501(7)
C(17)	0.5999(4)	0.3985(4)	0.3915(2)	0.0795(13)
H(17)	0.5764	0.3416	0.3735	0.095
C(18)	0.7095(4)	0.4116(6)	0.4028(3)	0.105(2)
H(18)	0.7611	0.3654	0.3915	0.126
C(19)	0.7437(4)	0.4948(6)	0.4316(2)	0.0962(18)
H(19)	0.8188	0.5042	0.4410	0.115
C(20)	0.6686(4)	0.5636(4)	0.4464(2)	0.0824(14)
H(20)	0.6929	0.6199	0.4649	0.099
C(21)	0.5554(3)	0.5498(3)	0.43395(17)	0.0597(8)
H(21)	0.5038	0.5961	0.4447	0.072
Cl(2)	0.37256(10)	0.66003(7)	0.18529(7)	0.0849(4)
N(3)	0.1334(2)	0.5116(2)	0.06990(12)	0.0565(7)
H(3)	0.157(4)	0.502(3)	0.0283(12)	0.068
N(4)	0.1614(2)	0.53388(17)	0.18033(11)	0.0418(5)
C(22)	0.0239(3)	0.5396(2)	0.09180(13)	0.0430(6)
H(23)	-0.0311	0.4924	0.0782	0.052
C(23)	0.0400(2)	0.5367(2)	0.17020(12)	0.0408(6)



H(22)	0.0108	0.5951	0.1894	0.049
C(24)	0.2066(3)	0.51831(19)	0.12265(13)	0.0410(6)
C(25)	0.3261(3)	0.5063(2)	0.11103(14)	0.0471(7)
C(26)	0.4073(3)	0.5643(3)	0.13648(17)	0.0570(8)
C(27)	0.5192(3)	0.5500(4)	0.1242(2)	0.0732(11)
H(27)	0.5720	0.5905	0.1423	0.088
C(28)	0.5523(4)	0.4753(4)	0.0850(2)	0.0807(13)
H(28)	0.6276	0.4647	0.0770	0.097
C(29)	0.4732(4)	0.4167(4)	0.0579(2)	0.0794(12)
H(29)	0.4952	0.3668	0.0309	0.095
C(30)	0.3625(4)	0.4313(3)	0.07030(18)	0.0637(9)
H(30)	0.3101	0.3909	0.0515	0.076
C(31)	-0.0118(3)	0.6355(2)	0.06774(13)	0.0441(6)
C(32)	-0.1237(3)	0.6554(3)	0.06261(19)	0.0644(9)
H(32)	-0.1753	0.6086	0.0723	0.077
C(33)	-0.1611(5)	0.7429(4)	0.0435(2)	0.0857(15)
H(33)	-0.2370	0.7551	0.0399	0.103
C(34)	-0.0827(6)	0.8132(4)	0.0296(2)	0.0911(17)
H(34)	-0.1063	0.8733	0.0181	0.109
C(35)	0.0276(6)	0.7932(4)	0.0330(3)	0.0938(16)
H(35)	0.0795	0.8392	0.0220	0.113
C(36)	0.0638(4)	0.7047(3)	0.0529(2)	0.0684(10)
H(36)	0.1397	0.6924	0.0560	0.082
C(37)	-0.0192(3)	0.4543(2)	0.20226(13)	0.0447(6)
C(38)	0.0382(3)	0.3823(2)	0.23348(18)	0.0571(8)
H(38)	0.1157	0.3834	0.2342	0.068
C(39)	-0.0175(4)	0.3088(3)	0.2636(2)	0.0738(11)
H(39)	0.0233	0.2621	0.2850	0.089
C(40)	-0.1280(5)	0.3031(4)	0.2627(3)	0.0853(14)
H(40)	-0.1641	0.2530	0.2832	0.102
C(41)	-0.1881(4)	0.3720(5)	0.2310(3)	0.0947(16)
H(41)	-0.2654	0.3682	0.2292	0.114
C(42)	-0.1330(4)	0.4482(4)	0.2015(2)	0.0760(11)
H(42)	-0.1744	0.4953	0.1810	0.091

#### 6.4.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cl(1)	0.0730(6)	0.0639(6)	0.1512(13)	-0.0298(7)	-0.0065(7)	-0.0071(5)
N(1)	0.0701(16)	0.0525(13)	0.0285(10)	-0.0040(10)	-0.0111(11)	0.0132(13)
N(2)	0.0472(13)	0.0642(15)	0.0303(11)	0.0011(10)	-0.0020(9)	0.0028(11)
C(1)	0.0587(16)	0.0494(15)	0.0262(11)	0.0034(11)	-0.0039(11)	-0.0006(13)
C(2)	0.0549(16)	0.0479(14)	0.0290(12)	0.0035(10)	-0.0049(11)	0.0016(13)
C(3)	0.0505(15)	0.0481(14)	0.0310(12)	-0.0020(11)	-0.0005(11)	-0.0040(12)
C(4)	0.0492(15)	0.0579(17)	0.0344(13)	0.0067(12)	0.0016(11)	0.0003(14)
C(5)	0.0601(19)	0.0541(18)	0.0618(19)	0.0035(15)	0.0059(16)	0.0008(15)
C(6)	0.081(3)	0.060(2)	0.079(3)	0.0116(19)	0.014(2)	0.017(2)
C(7)	0.069(2)	0.104(3)	0.066(2)	0.024(2)	0.0132(19)	0.031(2)
C(8)	0.0507(19)	0.121(4)	0.072(3)	0.016(3)	-0.0036(18)	0.008(2)
C(9)	0.058(2)	0.082(3)	0.0568(19)	0.0033(18)	-0.0029(16)	0.0005(18)
C(10)	0.0589(17)	0.0526(16)	0.0313(13)	-0.0001(11)	-0.0068(12)	0.0101(14)
C(11)	0.070(2)	0.0540(18)	0.0569(19)	-0.0047(15)	-0.0022(16)	0.0022(16)
C(12)	0.093(3)	0.0535(19)	0.078(2)	-0.0053(18)	-0.015(2)	-0.004(2)
C(13)	0.123(4)	0.061(2)	0.071(2)	-0.019(2)	-0.016(3)	0.012(3)
C(14)	0.117(4)	0.093(3)	0.057(2)	-0.029(2)	0.001(2)	0.039(3)
C(15)	0.076(2)	0.073(2)	0.0487(18)	-0.0073(16)	0.0048(16)	0.0151(19)
C(16)	0.0546(16)	0.0675(19)	0.0284(12)	0.0058(12)	-0.0033(11)	0.0041(15)



C(17)	0.073(2)	0.106(3)	0.059(2)	-0.021(2)	-0.0121(18)	0.031(3)
C(18)	0.066(3)	0.177(6)	0.071(3)	-0.021(4)	-0.013(2)	0.042(3)
C(19)	0.051(2)	0.172(6)	0.066(2)	0.027(3)	-0.0004(18)	0.008(3)
C(20)	0.082(3)	0.108(4)	0.057(2)	0.008(2)	-0.007(2)	-0.034(3)
C(21)	0.0631(19)	0.068(2)	0.0482(16)	0.0068(16)	-0.0003(14)	-0.0145(17)
Cl(2)	0.0808(7)	0.0612(5)	0.1126(9)	-0.0208(5)	0.0014(6)	-0.0122(5)
N(3)	0.0575(15)	0.0842(19)	0.0278(10)	-0.0103(12)	-0.0084(10)	0.0230(14)
N(4)	0.0518(12)	0.0470(12)	0.0267(10)	0.0017(9)	-0.0031(9)	-0.0061(10)
C(22)	0.0488(15)	0.0499(15)	0.0304(12)	-0.0012(11)	-0.0048(10)	0.0017(12)
C(23)	0.0526(15)	0.0398(13)	0.0300(12)	-0.0029(10)	0.0006(11)	0.0024(12)
C(24)	0.0519(14)	0.0412(13)	0.0300(12)	0.0010(10)	-0.0053(11)	0.0013(11)
C(25)	0.0564(16)	0.0547(16)	0.0302(12)	0.0096(12)	-0.0026(11)	0.0053(13)
C(26)	0.0603(19)	0.0631(19)	0.0476(16)	0.0101(14)	-0.0024(14)	-0.0045(16)
C(27)	0.059(2)	0.090(3)	0.071(2)	0.013(2)	-0.0063(18)	-0.008(2)
C(28)	0.059(2)	0.115(4)	0.067(2)	0.007(2)	0.0082(18)	0.017(2)
C(29)	0.073(2)	0.101(3)	0.064(2)	-0.014(2)	0.0066(19)	0.026(2)
C(30)	0.069(2)	0.071(2)	0.0518(17)	-0.0075(16)	0.0005(16)	0.0107(17)
C(31)	0.0504(15)	0.0532(15)	0.0288(12)	0.0007(11)	-0.0055(11)	0.0043(13)
C(32)	0.0540(18)	0.082(2)	0.0572(19)	0.0086(18)	-0.0016(15)	0.0125(18)
C(33)	0.084(3)	0.111(4)	0.062(2)	0.009(2)	-0.004(2)	0.049(3)
C(34)	0.148(5)	0.066(2)	0.060(2)	0.0092(19)	-0.025(3)	0.031(3)
C(35)	0.120(4)	0.066(3)	0.095(3)	0.032(2)	-0.026(3)	-0.007(3)
C(36)	0.068(2)	0.067(2)	0.070(2)	0.0243(18)	-0.0151(18)	-0.0081(18)
C(37)	0.0538(15)	0.0452(14)	0.0350(12)	-0.0036(11)	0.0067(11)	-0.0006(12)
C(38)	0.070(2)	0.0482(16)	0.0533(17)	0.0064(14)	-0.0010(15)	-0.0086(15)
C(39)	0.100(3)	0.055(2)	0.067(2)	0.0155(18)	0.002(2)	-0.018(2)
C(40)	0.100(4)	0.075(3)	0.081(3)	0.012(2)	0.026(3)	-0.023(3)
C(41)	0.060(2)	0.118(4)	0.106(4)	0.003(3)	0.030(2)	-0.021(3)
C(42)	0.062(2)	0.081(3)	0.085(3)	0.010(2)	0.019(2)	0.0023(19)

## 6.5 Kristallstrukturdaten der 2-(Trimethylsilylethoxy)phenylboronsäure 205

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> BO <sub>3</sub> Si	
Molgewicht	238.16 g/mol	
Kristallgröße	0.3 x 0.15 x 0.15, farblose Stäbchen	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 7.212(1) Å	α = 88.08(1)°
	b = 7.459(1) Å	β = 88.38(1)°
	c = 13.675(3) Å	γ = 84.75(1)°
	V = 731.9(2) Å <sup>3</sup>	z = 2 F(000) = 256
Temperatur	299(2) K	
Dichte	1.081 g cm <sup>-3</sup>	

\_diffn\_ambient\_temperature 299(2)  
 \_diffn\_radiation\_wavelength 1.54180  
 \_diffn\_radiation\_type CuKα  
 \_diffn\_radiation\_source 'fine-focus sealed tube'  
 \_diffn\_radiation\_monochromator graphite  
 \_diffn\_measurement\_device\_type 'Enraf-Nonius CAD-4'  
 \_diffn\_measurement\_method \w/2\q  
 \_diffn\_detector\_area\_resol\_mean ?  
 \_diffn\_standards\_number 3  
 \_diffn\_standards\_interval\_count ?

```

_diffn_standards_interval_time 120
_diffn_standards_decay_%      2.0
_diffn_reflns_number          2867
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0360
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI   0.0510
_diffn_reflns_limit_h_min      -8
_diffn_reflns_limit_h_max       8
_diffn_reflns_limit_k_min      -8
_diffn_reflns_limit_k_max       1
_diffn_reflns_limit_l_min     -16
_diffn_reflns_limit_l_max      16
_diffn_reflns_theta_min        3.23
_diffn_reflns_theta_max       66.91
_reflns_number_total           2606
_reflns_number_gt              1200
_reflns_threshold_expression    >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type          full
_refine_ls_weighting_scheme     calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.2000P)^2+0.0000P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary    direct
_atom_sites_solution_secondary  difmap
_atom_sites_solution_hydrogens  geom
_refine_ls_hydrogen_treatment  mixed
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_number_reflns       2606
_refine_ls_number_parameters    151
_refine_ls_number_restraints    20
_refine_ls_R_factor_all         0.2198
_refine_ls_R_factor_gt         0.1363
_refine_ls_wR_factor_ref        0.4392
_refine_ls_wR_factor_gt        0.3880
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.398
_refine_ls_restrained_S_all     1.426
_refine_ls_shift/su_max         0.002
_refine_ls_shift/su_mean        0.000

```

### 6.5.1 Bindungslängen (Å)

C(1)-C(2)	1.505(11)	C(4)-C(5)	1.365(11)
C(1)-Si(1)	1.880(8)	C(4)-H(4)	0.9300
C(1)-H(1)A	0.9700	C(5)-C(6)	1.367(12)
C(1)-H(1)B	0.9700	C(5)-H(5)	0.9300
C(2)-O(1)	1.437(7)	C(6)-C(7)	1.384(12)
C(2)-H(2)A	0.9700	C(6)-H(6)	0.9300
C(2)-H(2)B	0.9700	C(7)-C(8)	1.393(11)
C(3)-O(1)	1.363(8)	C(7)-H(7)	0.9300
C(3)-C(4)	1.396(10)	C(8)-B(1)	1.544(12)
C(3)-C(8)	1.401(8)	C(9)-Si(1)	1.851(13)

C(9)-H(9)A	0.9600	C(11)-H(11)A	0.9600
C(9)-H(9)B	0.9600	C(11)-H(11)B	0.9600
C(9)-H(9)C	0.9600	C(11)-H(11)C	0.9600
C(10)-Si(1)	1.928(16)	B(1)-O(3)	1.348(8)
C(10)-H(10)A	0.9600	B(1)-O(2)	1.378(11)
C(10)-H(10)B	0.9600	O(2)-H(2)O	0.82(3)
C(10)-H(10)C	0.9600	O(3)-H(3)O	0.82(3)
C(11)-Si(1)	1.833(11)		

### 6.5.2 Bindungswinkel (deg)

C(2)-C(1)-Si(1)	113.0(5)	Si(1)-C(9)-H(9)A	109.5
C(2)-C(1)-H(1)A	109.0	Si(1)-C(9)-H(9)B	109.5
Si(1)-C(1)-H(1)A	109.0	H(9)A-C(9)-H(9)B	109.5
C(2)-C(1)-H(1)B	109.0	Si(1)-C(9)-H(9)C	109.5
Si(1)-C(1)-H(1)B	109.0	H(9)A-C(9)-H(9)C	109.5
H(1)A-C(1)-H(1)B	107.8	H(9)B-C(9)-H(9)C	109.5
O(1)-C(2)-C(1)	107.7(6)	Si(1)-C(10)-H(10)A	109.5
O(1)-C(2)-H(2)A	110.2	Si(1)-C(10)-H(10)B	109.5
C(1)-C(2)-H(2)A	110.2	H(10)A-C(10)-H(10)B	109.5
O(1)-C(2)-H(2)B	110.2	Si(1)-C(10)-H(10)C	109.5
C(1)-C(2)-H(2)B	110.2	H(10)A-C(10)-H(10)C	109.5
H(2)A-C(2)-H(2)B	108.5	H(10)B-C(10)-H(10)C	109.5
O(1)-C(3)-C(4)	123.1(6)	Si(1)-C(11)-H(11)A	109.5
O(1)-C(3)-C(8)	115.9(6)	Si(1)-C(11)-H(11)B	109.5
C(4)-C(3)-C(8)	120.9(7)	H(11)A-C(11)-H(11)B	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(7)	Si(1)-C(11)-H(11)C	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	119.9	H(11)A-C(11)-H(11)C	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	119.9	H(11)B-C(11)-H(11)C	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(8)	O(3)-B(1)-O(2)	117.8(7)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1	O(3)-B(1)-C(8)	118.6(8)
C(6)-C(5)-H(5)	120.1	O(2)-B(1)-C(8)	123.5(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120.5(9)	C(3)-O(1)-C(2)	118.0(5)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7	B(1)-O(2)-H(2)O	93(6)
C(7)-C(6)-H(6)	119.7	B(1)-O(3)-H(3)O	120(7)
C(6)-C(7)-C(8)	121.5(7)	C(11)-Si(1)-C(9)	107.2(6)
C(6)-C(7)-H(7)	119.3	C(11)-Si(1)-C(1)	108.5(4)
C(8)-C(7)-H(7)	119.3	C(9)-Si(1)-C(1)	108.8(5)
C(7)-C(8)-C(3)	116.8(7)	C(11)-Si(1)-C(10)	107.9(6)
C(7)-C(8)-B(1)	119.1(6)	C(9)-Si(1)-C(10)	113.0(7)
C(3)-C(8)-B(1)	124.0(7)	C(1)-Si(1)-C(10)	111.4(6)

### 6.5.3 Torsionswinkel (deg)

Si(1)-C(1)-C(2)-O(1)	178.2(5)	C(6)-C(7)-C(8)-B(1)	-179.0(8)
O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	178.8(8)	O(1)-C(3)-C(8)-C(7)	179.8(6)
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-3.7(13)	C(4)-C(3)-C(8)-C(7)	2.1(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	3.4(15)	O(1)-C(3)-C(8)-B(1)	-1.6(11)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.7(16)	C(4)-C(3)-C(8)-B(1)	-179.3(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	0.2(15)	C(7)-C(8)-B(1)-O(3)	-1.5(12)
C(6)-C(7)-C(8)-C(3)	-0.4(12)	C(3)-C(8)-B(1)-O(3)	180.0(7)

C(7)-C(8)-B(1)-O(2)	-177.0(8)	C(1)-C(2)-O(1)-C(3)	-175.1(6)
C(3)-C(8)-B(1)-O(2)	4.4(13)	C(2)-C(1)-Si(1)-C(11)	65.5(8)
C(4)-C(3)-O(1)-C(2)	-8.5(11)	C(2)-C(1)-Si(1)-C(9)	-178.3(7)
C(8)-C(3)-O(1)-C(2)	173.9(6)	C(2)-C(1)-Si(1)-C(10)	-53.1(9)

#### 6.5.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.1003(13)	0.2353(13)	0.2364(6)	0.111(3)
H(1)A	0.0535	0.3614	0.2339	0.133
H(1)B	-0.0042	0.1646	0.2282	0.133
C(2)	0.1820(9)	0.1897(10)	0.3352(5)	0.086(2)
H(2)A	0.2238	0.0625	0.3403	0.103
H(2)B	0.2879	0.2582	0.3444	0.103
C(3)	0.0862(9)	0.2166(9)	0.5039(5)	0.079(2)
C(4)	0.2582(10)	0.1367(11)	0.5347(6)	0.098(2)
H(4)	0.3459	0.0903	0.4889	0.117
C(5)	0.2982(13)	0.1263(14)	0.6318(7)	0.122(3)
H(5)	0.4153	0.0788	0.6518	0.147
C(6)	0.1658(14)	0.1859(14)	0.6995(7)	0.120(3)
H(6)	0.1922	0.1759	0.7658	0.144
C(7)	-0.0071(12)	0.2611(11)	0.6703(6)	0.100(3)
H(7)	-0.0952	0.3012	0.7175	0.120
C(8)	-0.0521(10)	0.2782(9)	0.5719(5)	0.078(2)
C(9)	0.159(2)	0.259(2)	0.0159(10)	0.194(6)
H(9)A	0.1134	0.3842	0.0171	0.233
H(9)B	0.0561	0.1879	0.0076	0.233
H(9)C	0.2467	0.2404	-0.0375	0.233
C(10)	0.496(2)	0.310(2)	0.1506(12)	0.218(7)
H(10)A	0.5533	0.2650	0.2103	0.261
H(10)B	0.4649	0.4371	0.1541	0.261
H(10)C	0.5815	0.2853	0.0965	0.261
C(11)	0.3391(15)	-0.0515(15)	0.1293(8)	0.137(4)
H(11)A	0.2311	-0.1129	0.1172	0.164
H(11)B	0.3898	-0.0933	0.1910	0.164
H(11)C	0.4307	-0.0756	0.0780	0.164
B(1)	-0.2463(12)	0.3661(11)	0.5437(7)	0.085(2)
O(1)	0.0392(7)	0.2340(7)	0.4080(3)	0.0935(17)
O(2)	-0.3069(7)	0.3819(8)	0.4489(4)	0.0973(18)
H(2)O	-0.200(6)	0.374(12)	0.425(6)	0.117
O(3)	-0.3680(7)	0.4201(9)	0.6158(4)	0.111(2)
H(3)O	-0.481(5)	0.428(13)	0.606(7)	0.133
Si(1)	0.2732(4)	0.1916(4)	0.13257(18)	0.1225(13)

### 6.5.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.125(6)	0.112(6)	0.084(5)	-0.008(4)	0.021(5)	0.043(5)
C(2)	0.079(4)	0.093(5)	0.080(5)	-0.014(4)	0.032(4)	0.013(4)
C(3)	0.074(4)	0.078(5)	0.081(5)	-0.009(3)	0.018(3)	0.013(3)
C(4)	0.077(5)	0.112(6)	0.101(6)	-0.029(5)	0.005(4)	0.021(4)
C(5)	0.099(6)	0.164(9)	0.095(6)	-0.010(6)	-0.003(5)	0.041(6)
C(6)	0.118(7)	0.158(9)	0.077(5)	-0.009(5)	-0.004(5)	0.023(6)
C(7)	0.103(6)	0.109(6)	0.086(5)	-0.028(4)	0.017(4)	0.005(5)
C(8)	0.080(4)	0.078(4)	0.074(4)	-0.015(3)	0.015(3)	0.005(3)
C(9)	0.193(9)	0.221(9)	0.156(9)	0.012(7)	-0.004(7)	0.039(7)
C(10)	0.215(10)	0.239(10)	0.195(10)	-0.019(8)	0.043(8)	-0.003(8)
C(11)	0.141(7)	0.151(7)	0.111(6)	-0.026(5)	0.022(5)	0.025(6)
B(1)	0.081(5)	0.080(5)	0.091(6)	-0.019(4)	0.028(4)	0.008(4)
O(1)	0.090(3)	0.107(4)	0.074(3)	-0.014(2)	0.020(2)	0.038(3)
O(2)	0.076(3)	0.118(4)	0.092(4)	-0.025(3)	0.016(3)	0.027(3)
O(3)	0.079(3)	0.160(5)	0.088(4)	-0.029(3)	0.029(3)	0.022(3)
Si(1)	0.134(2)	0.142(2)	0.0801(16)	-0.0018(14)	0.0295(13)	0.0366(17)

## 6.6 Kristallstrukturdaten des 4-Brom-6-methoxy-2,1,3-benzothiadiazols 269

Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrN}_2\text{OS}$	
Molgewicht	245.10 g/mol	
Kristallgröße	0.36 x 0.06 x 0.04, farblose Nadeln	
Raumgruppe	P -1 (triklin)	
Gitterkonstanten	a = 3.934(1) $\text{\AA}$	$\alpha = 101.18(3)^\circ$
	b = 9.811(2) $\text{\AA}$	$\beta = 94.99(2)^\circ$
	c = 11.265(2) $\text{\AA}$	$\gamma = 100.79(3)^\circ$
	V = 415.55(15) $\text{\AA}^3$	z = 2 F(000) = 240
Temperatur	293(2) K	
Dichte	1.959 g cm <sup>-3</sup>	

`_diffn_ambient_temperature` 293(2)  
`_diffn_radiation_wavelength` 0.71073  
`_diffn_radiation_type` MoK $\alpha$   
`_diffn_radiation_source` 'fine-focus sealed tube'  
`_diffn_radiation_monochromator` graphite  
`_diffn_measurement_device_type`

Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Single Crystal X-ray Diffractometer  
with Sapphire CCD Detector.

`_diffn_measurement_method`

Rotation method data acquisition using omega scans.

`_diffn_detector_area_resol_mean` ?  
`_diffn_standards_number` ?  
`_diffn_standards_interval_count` ?  
`_diffn_standards_interval_time` ?  
`_diffn_standards_decay_%` 0  
`_diffn_reflns_number` 2542  
`_diffn_reflns_av_R_equivalents` 0.0241

```

_diffn_reflms_av_sigmaI/netI 0.0389
_diffn_reflms_limit_h_min -4
_diffn_reflms_limit_h_max 4
_diffn_reflms_limit_k_min -12
_diffn_reflms_limit_k_max 11
_diffn_reflms_limit_l_min -13
_diffn_reflms_limit_l_max 14
_diffn_reflms_theta_min 2.53
_diffn_reflms_theta_max 26.37
_reflms_number_total 1636
_reflms_number_gt 1260
_reflms_threshold_expression >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R- factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s^2*(Fo^2)+(0.0184P)^2+1.0328P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef ?
_refine_ls_number_reflms 1636
_refine_ls_number_parameters 109
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.0786
_refine_ls_R_factor_gt 0.0522
_refine_ls_wR_factor_ref 0.0957
_refine_ls_wR_factor_gt 0.0873
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.217
_refine_ls_restrained_S_all 1.217
_refine_ls_shift/su_max 0.001
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

```

### 6.6.1 Bindungslängen (Å)

C(1)-N(1)	1.345(6)	C(5)-C(6)	1.412(7)
C(1)-C(2)	1.417(7)	C(5)-H(5)	0.9300
C(1)-C(6)	1.434(7)	C(6)-N(2)	1.352(6)
C(2)-C(3)	1.349(7)	C(7)-O(1)	1.420(6)
C(2)-Br(1)	1.883(5)	C(7)-H(7)A	0.9600
C(3)-C(4)	1.425(7)	C(7)-H(7)B	0.9600
C(3)-H(3)	0.9300	C(7)-H(7)C	0.9600
C(4)-C(5)	1.363(7)	N(1)-S(1)	1.618(5)
C(4)-O(1)	1.370(6)	N(2)-S(1)	1.620(5)

## 6.6.2 Bindungswinkel (deg)

N(1)-C(1)-C(2)	127.4(4)	C(6)-C(5)-H(5)	121.7
N(1)-C(1)-C(6)	113.8(4)	N(2)-C(6)-C(5)	125.7(5)
C(2)-C(1)-C(6)	118.9(4)	N(2)-C(6)-C(1)	112.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(5)	C(5)-C(6)-C(1)	121.7(5)
C(3)-C(2)-Br(1)	122.0(4)	O(1)-C(7)-H(7)A	109.5
C(1)-C(2)-Br(1)	119.1(4)	O(1)-C(7)-H(7)B	109.5
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(5)	H(7)A-C(7)-H(7)B	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	119.3	O(1)-C(7)-H(7)C	109.5
C(4)-C(3)-H(3)	119.3	H(7)A-C(7)-H(7)C	109.5
C(5)-C(4)-O(1)	124.7(4)	H(7)B-C(7)-H(7)C	109.5
C(5)-C(4)-C(3)	122.4(5)	C(1)-N(1)-S(1)	106.3(3)
O(1)-C(4)-C(3)	112.8(4)	C(6)-N(2)-S(1)	106.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	116.6(5)	C(4)-O(1)-C(7)	117.4(4)
C(4)-C(5)-H(5)	121.7	N(1)-S(1)-N(2)	100.8(2)

## 6.6.3 Torsionswinkel (deg)

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.4(5)	N(1)-C(1)-C(6)-N(2)	0.0(7)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1.4(8)	C(2)-C(1)-C(6)-N(2)	-179.8(5)
N(1)-C(1)-C(2)-Br(1)	2.3(8)	N(1)-C(1)-C(6)-C(5)	178.7(5)
C(6)-C(1)-C(2)-Br(1)	-177.9(4)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-1.1(8)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.2(8)	C(2)-C(1)-N(1)-S(1)	-179.7(5)
Br(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.0(4)	C(6)-C(1)-N(1)-S(1)	0.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.3(8)	C(5)-C(6)-N(2)-S(1)	-179.1(5)
C(2)-C(3)-C(4)-O(1)	178.8(5)	C(1)-C(6)-N(2)-S(1)	-0.5(5)
O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-178.6(5)	C(5)-C(4)-O(1)-C(7)	0.5(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.5(8)	C(3)-C(4)-O(1)-C(7)	-179.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)-N(2)	178.2(5)	C(1)-N(1)-S(1)-N(2)	-0.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.3(8)	C(6)-N(2)-S(1)-N(1)	0.7(4)

## 6.6.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_{ij} a_{ai}$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.1826(13)	0.7703(5)	0.3391(4)	0.0338(11)
C(2)	0.1864(14)	0.7549(5)	0.2116(5)	0.0371(12)
C(3)	0.2592(14)	0.6352(5)	0.1472(5)	0.0408(13)
H(3)	0.2612	0.6242	0.0634	0.049
C(4)	0.3332(14)	0.5250(5)	0.2048(5)	0.0369(12)
C(5)	0.3413(14)	0.5349(5)	0.3275(5)	0.0386(12)
H(5)	0.3951	0.4632	0.3643	0.046
C(6)	0.2639(13)	0.6595(5)	0.3958(4)	0.0355(12)
C(7)	0.4682(16)	0.2947(6)	0.1722(5)	0.0499(15)
H(7)A	0.2756	0.2575	0.2116	0.060
H(7)B	0.6750	0.3262	0.2304	0.060
H(7)C	0.5040	0.2218	0.1071	0.060
Br(1)	0.09503(19)	0.90260(7)	0.13722(6)	0.0557(2)
N(1)	0.1086(12)	0.8797(5)	0.4173(4)	0.0427(11)
N(2)	0.2495(12)	0.6879(5)	0.5173(4)	0.0464(12)
O(1)	0.3941(11)	0.4110(4)	0.1242(3)	0.0507(10)
S(1)	0.1456(4)	0.84175(15)	0.55064(13)	0.0487(4)

## 6.6.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.033(3)	0.032(3)	0.034(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.008(2)
C(2)	0.043(3)	0.034(3)	0.036(3)	0.012(2)	0.007(2)	0.007(2)
C(3)	0.052(3)	0.042(3)	0.029(3)	0.007(2)	0.009(2)	0.008(3)
C(4)	0.046(3)	0.033(3)	0.033(3)	0.006(2)	0.010(2)	0.009(2)
C(5)	0.048(3)	0.032(3)	0.037(3)	0.010(2)	0.002(2)	0.012(2)
C(6)	0.041(3)	0.039(3)	0.028(3)	0.006(2)	0.003(2)	0.011(2)
C(7)	0.069(4)	0.038(3)	0.048(4)	0.009(3)	0.012(3)	0.023(3)
Br(1)	0.0784(5)	0.0472(3)	0.0499(4)	0.0203(3)	0.0079(3)	0.0240(3)
N(1)	0.051(3)	0.040(2)	0.036(3)	0.006(2)	0.003(2)	0.012(2)
N(2)	0.059(3)	0.046(3)	0.035(3)	0.007(2)	0.006(2)	0.016(2)
O(1)	0.081(3)	0.038(2)	0.037(2)	0.0057(17)	0.016(2)	0.022(2)
S(1)	0.0663(10)	0.0452(8)	0.0356(8)	0.0038(6)	0.0103(7)	0.0172(7)

## 6.7 Kristallstrukturdaten des Diisocyanids 241

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$
Molgewicht	408.48 g/mol
Kristallgröße	0.48 x 0.28 x 0.08, orange Nadeln
Raumgruppe	P 21/c (monoklin)
Gitterkonstanten	$a = 11.687(1) \text{ \AA}$ $b = 17.308(2) \text{ \AA}$ $c = 11.440(1) \text{ \AA}$ $V = 2314.0(4) \text{ \AA}^3$
	$\alpha = 90.00^\circ$ $\beta = 90.57(1)^\circ$ $\gamma = 90.00^\circ$ $z = 4 \text{ F}(000) = 872$
Temperatur	293(2) K
Dichte	$1.173 \text{ g cm}^{-3}$

```

_diffn_ambient_temperature    293(2)
_diffn_radiation_wavelength    0.71073
_diffn_radiation_type          MoK\alpha
_diffn_radiation_source        'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator  graphite
_diffn_measurement_device_type

```

Oxford Diffraction Xcalibur (TM) Single Crystal X-ray Diffractometer  
with Sapphire CCD Detector.

```

_diffn_measurement_method
;
Rotation method data acquisition using omega scans.

```

```

_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_standards_number         ?
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time  ?
_diffn_standards_decay_%        0
_diffn_reflns_number            8179
_diffn_reflns_av_R_equivalents  0.0301
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI    0.0428
_diffn_reflns_limit_h_min       -13
_diffn_reflns_limit_h_max       14
_diffn_reflns_limit_k_min       -20
_diffn_reflns_limit_k_max       14

```



```

_diffrn_reflms_limit_l_min    -13
_diffrn_reflms_limit_l_max    12
_diffrn_reflms_theta_min      2.93
_diffrn_reflms_theta_max      25.35
_reflms_number_total          4109
_reflms_number_gt              2182
_reflms_threshold_expression    >2sigma(I)

```

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor  $wR$  and goodness of fit  $S$  are based on  $F^2$ , conventional R-factors  $R$  are based on  $F$ , with  $F$  set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on  $F$ , and R-factors based on ALL data will be even larger.

```

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type          full
_refine_ls_weighting_scheme      calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2(Fo^2)+(0.1269P)^2+3.4010P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
_atom_sites_solution_primary    direct
_atom_sites_solution_secondary  difmap
_atom_sites_solution_hydrogens  geom
_refine_ls_hydrogen_treatment  constr
_refine_ls_extinction_method     none
_refine_ls_extinction_coef       ?
_refine_ls_number_reflms        4109
_refine_ls_number_parameters     271
_refine_ls_number_restraints     35
_refine_ls_R_factor_all          0.1945
_refine_ls_R_factor_gt           0.1219
_refine_ls_wR_factor_ref         0.3546
_refine_ls_wR_factor_gt         0.3046
_refine_ls_goodness_of_fit_ref   1.146
_refine_ls_restrained_S_all      1.215
_refine_ls_shift/su_max          0.015
_refine_ls_shift/su_mean         0.001

```

### 6.7.1 Bindungslängen (Å)

C(1)-O(1)	1.371(7)	C(10)-C(13)	1.511(10)
C(1)-C(2)	1.385(9)	C(11)-N(1)	1.383(8)
C(1)-C(6)	1.400(8)	C(11)-C(12)	1.400(8)
C(2)-C(3)	1.380(11)	C(12)-N(2)	1.390(8)
C(2)-H(2)	0.9300	C(13)-C(14)	1.431(8)
C(3)-C(4)	1.358(11)	C(13)-H(13)A	0.9700
C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-H(13)B	0.9700
C(4)-C(5)	1.396(9)	C(14)-C(15)	1.547(9)
C(4)-H(4)	0.9300	C(14)-H(14)A	0.9700
C(5)-C(6)	1.381(8)	C(14)-H(14)B	0.9700
C(5)-H(5)	0.9300	C(15)-C(16)	1.506(9)
C(6)-C(7)	1.485(7)	C(15)-H(15)A	0.9700
C(7)-C(12)	1.385(7)	C(15)-H(15)B	0.9700
C(7)-C(8)	1.401(8)	C(16)-C(17)	1.550(9)
C(8)-O(3)	1.361(7)	C(16)-H(16)A	0.9700
C(8)-C(9)	1.378(8)	C(16)-H(16)B	0.9700
C(9)-C(10)	1.383(9)	C(17)-C(18)	1.488(9)
C(9)-H(9)	0.9300	C(17)-H(17)B	0.9700
C(10)-C(11)	1.380(9)	C(17)-H(17)A	0.9700

C(18)-H(18)C	0.9600	C(21)-O(4)	1.373(8)
C(18)-H(18)B	0.9600	C(21)-O(3)	1.431(8)
C(18)-H(18)A	0.9600	C(21)-H(21)A	0.9700
C(19)-O(2)	1.358(9)	C(21)-H(21)B	0.9700
C(19)-O(1)	1.417(8)	C(22)-O(4)	1.423(10)
C(19)-H(19)B	0.9700	C(22)-H(22)A	0.9600
C(19)-H(19)A	0.9700	C(22)-H(22)B	0.9600
C(20)-O(2)	1.404(11)	C(22)-H(22)C	0.9600
C(20)-H(20)C	0.9600	C(23)-N(1)	1.141(9)
C(20)-H(20)B	0.9600	C(24)-N(2)	1.152(8)
C(20)-H(20)A	0.9600		

### 6.7.2 Bindungswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)	124.1(6)	C(13)-C(14)-C(15)	113.1(9)
O(1)-C(1)-C(6)	115.4(5)	C(13)-C(14)-H(14)A	109.0
C(2)-C(1)-C(6)	120.5(7)	C(15)-C(14)-H(14)A	109.0
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(7)	C(13)-C(14)-H(14)B	108.9
C(3)-C(2)-H(2)	120.7	C(15)-C(14)-H(14)B	108.9
C(1)-C(2)-H(2)	120.7	H(14)A-C(14)-H(14)B	107.8
C(4)-C(3)-C(2)	122.2(7)	C(16)-C(15)-C(14)	110.7(10)
C(4)-C(3)-H(3)	118.9	C(16)-C(15)-H(15)A	109.5
C(2)-C(3)-H(3)	118.9	C(14)-C(15)-H(15)A	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.2(8)	C(16)-C(15)-H(15)B	109.5
C(3)-C(4)-H(4)	120.4	C(14)-C(15)-H(15)B	109.5
C(5)-C(4)-H(4)	120.4	H(15)A-C(15)-H(15)B	108.1
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(7)	C(15)-C(16)-C(17)	114.0(11)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8	C(15)-C(16)-H(16)A	108.8
C(4)-C(5)-H(5)	119.8	C(17)-C(16)-H(16)A	108.8
C(5)-C(6)-C(1)	119.0(5)	C(15)-C(16)-H(16)B	108.8
C(5)-C(6)-C(7)	121.4(5)	C(17)-C(16)-H(16)B	108.8
C(1)-C(6)-C(7)	119.6(5)	H(16)A-C(16)-H(16)B	107.7
C(12)-C(7)-C(8)	116.6(5)	C(18)-C(17)-C(16)	106.6(11)
C(12)-C(7)-C(6)	121.4(5)	C(18)-C(17)-H(17)B	110.4
C(8)-C(7)-C(6)	121.9(5)	C(16)-C(17)-H(17)B	110.4
O(3)-C(8)-C(9)	124.0(5)	C(18)-C(17)-H(17)A	110.4
O(3)-C(8)-C(7)	115.3(5)	C(16)-C(17)-H(17)A	110.4
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(5)	H(17)B-C(17)-H(17)A	108.6
C(8)-C(9)-C(10)	122.5(6)	C(17)-C(18)-H(18)C	109.5
C(8)-C(9)-H(9)	118.8	C(17)-C(18)-H(18)B	109.5
C(10)-C(9)-H(9)	118.8	H(18)C-C(18)-H(18)B	109.5
C(9)-C(10)-C(11)	117.4(6)	C(17)-C(18)-H(18)A	109.5
C(9)-C(10)-C(13)	125.0(6)	H(18)C-C(18)-H(18)A	109.5
C(11)-C(10)-C(13)	117.6(6)	H(18)B-C(18)-H(18)A	109.5
N(1)-C(11)-C(10)	120.8(5)	O(2)-C(19)-O(1)	114.6(6)
N(1)-C(11)-C(12)	118.8(6)	O(2)-C(19)-H(19)B	108.6
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(6)	O(1)-C(19)-H(19)B	108.6
C(7)-C(12)-C(11)	122.3(5)	O(2)-C(19)-H(19)A	108.6
C(7)-C(12)-N(2)	119.8(5)	O(1)-C(19)-H(19)A	108.6
C(11)-C(12)-N(2)	117.9(5)	H(19)B-C(19)-H(19)A	107.6
C(14)-C(13)-C(10)	119.0(7)	O(2)-C(20)-H(20)C	109.5
C(14)-C(13)-H(13)A	107.6	O(2)-C(20)-H(20)B	109.5
C(10)-C(13)-H(13)A	107.6	H(20)C-C(20)-H(20)B	109.5
C(14)-C(13)-H(13)B	107.6	O(2)-C(20)-H(20)A	109.5
C(10)-C(13)-H(13)B	107.6	H(20)C-C(20)-H(20)A	109.5
H(13)A-C(13)-H(13)B	107.0	H(20)B-C(20)-H(20)A	109.5

O(4)-C(21)-O(3)	113.4(6)	O(4)-C(22)-H(22)C	109.5
O(4)-C(21)-H(21)A	108.9	H(22)A-C(22)-H(22)C	109.5
O(3)-C(21)-H(21)A	108.9	H(22)B-C(22)-H(22)C	109.5
O(4)-C(21)-H(21)B	108.9	C(23)-N(1)-C(11)	176.5(8)
O(3)-C(21)-H(21)B	108.9	C(24)-N(2)-C(12)	177.9(7)
H(21)A-C(21)-H(21)B	107.7	C(1)-O(1)-C(19)	119.9(5)
O(4)-C(22)-H(22)A	109.5	C(19)-O(2)-C(20)	112.9(7)
O(4)-C(22)-H(22)B	109.5	C(8)-O(3)-C(21)	118.5(5)
H(22)A-C(22)-H(22)B	109.5	C(21)-O(4)-C(22)	114.0(7)

### 6.7.3 Torsionswinkel (deg)

O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	178.3(6)	C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	1.0(8)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.5(10)	C(6)-C(7)-C(12)-C(11)	-177.1(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(12)	C(8)-C(7)-C(12)-N(2)	179.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.3(13)	C(6)-C(7)-C(12)-N(2)	1.8(8)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.9(11)	N(1)-C(11)-C(12)-C(7)	178.3(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-2.3(9)	C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-0.7(9)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	176.9(6)	N(1)-C(11)-C(12)-N(2)	-0.6(8)
O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	-177.2(5)	C(10)-C(11)-C(12)-N(2)	-179.6(6)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.6(9)	C(9)-C(10)-C(13)-C(14)	-10.6(15)
O(1)-C(1)-C(6)-C(7)	3.6(8)	C(11)-C(10)-C(13)-C(14)	170.4(10)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-176.6(6)	C(10)-C(13)-C(14)-C(15)	-175.9(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(12)	-112.6(6)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	106.8(14)
C(1)-C(6)-C(7)-C(12)	66.6(7)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	172.4(11)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	69.4(7)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-76.9(16)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	-111.4(6)	C(10)-C(11)-N(1)-C(23)	38(11)
C(12)-C(7)-C(8)-O(3)	-179.5(5)	C(12)-C(11)-N(1)-C(23)	-141(11)
C(6)-C(7)-C(8)-O(3)	-1.5(8)	C(7)-C(12)-N(2)-C(24)	148(19)
C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.3(8)	C(11)-C(12)-N(2)-C(24)	-33(19)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	177.8(6)	C(2)-C(1)-O(1)-C(19)	-13.6(10)
O(3)-C(8)-C(9)-C(10)	178.4(6)	C(6)-C(1)-O(1)-C(19)	166.2(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.8(10)	O(2)-C(19)-O(1)-C(1)	76.8(9)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.1(10)	O(1)-C(19)-O(2)-C(20)	67.4(9)
C(8)-C(9)-C(10)-C(13)	-177.8(8)	C(9)-C(8)-O(3)-C(21)	-16.8(9)
C(9)-C(10)-C(11)-N(1)	-179.3(6)	C(7)-C(8)-O(3)-C(21)	162.4(5)
C(13)-C(10)-C(11)-N(1)	-0.3(10)	O(4)-C(21)-O(3)-C(8)	75.6(7)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.4(10)	O(3)-C(21)-O(4)-C(22)	67.6(8)
C(13)-C(10)-C(11)-C(12)	178.7(7)		

### 6.7.4 Endkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) \sum \sum U_{ij} a_i a_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C(1)	0.2641(5)	0.5014(4)	0.3532(6)	0.0694(16)
C(2)	0.3691(6)	0.5291(4)	0.3916(7)	0.096(2)
H(2)	0.3783	0.5476	0.4673	0.115
C(3)	0.4596(6)	0.5285(5)	0.3151(9)	0.107(3)
H(3)	0.5303	0.5471	0.3406	0.129
C(4)	0.4490(6)	0.5018(5)	0.2040(9)	0.105(3)

H(4)	0.5115	0.5019	0.1543	0.126
C(5)	0.3430(5)	0.4742(4)	0.1651(7)	0.0805(18)
H(5)	0.3352	0.4552	0.0895	0.097
C(6)	0.2497(5)	0.4751(3)	0.2382(5)	0.0593(14)
C(7)	0.1348(4)	0.4497(3)	0.1969(4)	0.0551(14)
C(8)	0.1107(5)	0.3723(3)	0.1712(5)	0.0625(15)
C(9)	0.0023(5)	0.3499(4)	0.1368(6)	0.0799(19)
H(9)	-0.0108	0.2981	0.1194	0.096
C(10)	-0.0877(6)	0.4014(4)	0.1273(6)	0.084(2)
C(11)	-0.0652(5)	0.4781(4)	0.1517(5)	0.0680(16)
C(12)	0.0450(5)	0.5014(3)	0.1854(5)	0.0602(14)
C(13)	-0.2091(7)	0.3801(6)	0.0940(10)	0.137(3)
H(13)A	-0.2562	0.3880	0.1623	0.165
H(13)B	-0.2350	0.4166	0.0351	0.165
C(14)	-0.2321(8)	0.3040(7)	0.0507(12)	0.178(4)
H(14)A	-0.2133	0.2667	0.1113	0.214
H(14)B	-0.1828	0.2939	-0.0153	0.214
C(15)	-0.3582(8)	0.2924(8)	0.0121(10)	0.175(4)
H(15)A	-0.3870	0.2446	0.0449	0.210
H(15)B	-0.4043	0.3345	0.0417	0.210
C(16)	-0.3682(9)	0.2896(9)	-0.1192(11)	0.190(5)
H(16)A	-0.3134	0.2524	-0.1485	0.228
H(16)B	-0.3480	0.3398	-0.1504	0.228
C(17)	-0.4890(9)	0.2674(7)	-0.1649(15)	0.200(6)
H(17)B	-0.5473	0.2943	-0.1210	0.240
H(17)A	-0.4973	0.2810	-0.2468	0.240
C(18)	-0.5003(12)	0.1824(8)	-0.1492(15)	0.221(7)
H(18)C	-0.5726	0.1656	-0.1806	0.266
H(18)B	-0.4961	0.1701	-0.0674	0.266
H(18)A	-0.4395	0.1567	-0.1894	0.266
C(19)	0.1791(7)	0.5059(5)	0.5445(6)	0.103(2)
H(19)B	0.1110	0.4851	0.5806	0.124
H(19)A	0.2438	0.4755	0.5717	0.124
C(20)	0.0964(10)	0.6261(6)	0.5616(8)	0.129(3)
H(20)C	0.1119	0.6779	0.5872	0.155
H(20)B	0.0332	0.6056	0.6045	0.155
H(20)A	0.0779	0.6264	0.4797	0.155
C(21)	0.1771(7)	0.2418(4)	0.1925(7)	0.092(2)
H(21)A	0.2441	0.2159	0.2244	0.110
H(21)B	0.1148	0.2340	0.2466	0.110
C(22)	0.2401(10)	0.2058(6)	0.0063(9)	0.147(4)
H(22)A	0.3017	0.1757	0.0385	0.177
H(22)B	0.2665	0.2574	-0.0088	0.177
H(22)C	0.2138	0.1827	-0.0654	0.177
C(23)	-0.2257(7)	0.5754(5)	0.1421(8)	0.111(3)
C(24)	0.0745(6)	0.6443(5)	0.2271(7)	0.094(2)
N(1)	-0.1510(5)	0.5329(3)	0.1452(5)	0.0798(16)
N(2)	0.0625(4)	0.5793(3)	0.2096(4)	0.0661(13)
O(1)	0.1687(4)	0.4971(3)	0.4217(4)	0.0820(13)
O(2)	0.1936(5)	0.5799(4)	0.5812(5)	0.1140(19)
O(3)	0.2004(3)	0.3228(2)	0.1842(4)	0.0799(13)
O(4)	0.1485(5)	0.2084(3)	0.0873(5)	0.1038(16)

### 6.7.5 Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	0.057(4)	0.072(4)	0.078(4)	0.004(3)	-0.018(3)	-0.005(3)
C(2)	0.071(5)	0.103(6)	0.113(6)	-0.007(4)	-0.036(4)	-0.009(4)
C(3)	0.055(4)	0.119(6)	0.147(8)	0.007(6)	-0.043(5)	-0.014(4)
C(4)	0.047(4)	0.126(7)	0.141(8)	0.012(6)	-0.016(4)	-0.008(4)
C(5)	0.061(4)	0.086(5)	0.094(5)	0.004(4)	-0.007(3)	0.002(3)
C(6)	0.057(3)	0.053(3)	0.068(4)	0.004(3)	-0.013(3)	-0.003(3)
C(7)	0.052(3)	0.064(4)	0.049(3)	-0.001(2)	-0.010(2)	0.000(3)
C(8)	0.055(3)	0.068(4)	0.065(4)	-0.003(3)	-0.009(3)	-0.002(3)
C(9)	0.070(4)	0.066(4)	0.103(5)	-0.027(4)	-0.009(4)	-0.006(3)
C(10)	0.069(3)	0.085(5)	0.097(5)	-0.033(4)	-0.010(3)	-0.004(3)
C(11)	0.051(3)	0.093(5)	0.059(3)	-0.013(3)	-0.012(3)	0.006(3)
C(12)	0.063(4)	0.066(4)	0.051(3)	-0.007(3)	-0.007(3)	-0.002(3)
C(13)	0.066(3)	0.155(6)	0.190(7)	-0.042(6)	-0.027(5)	0.001(4)
C(14)	0.131(5)	0.186(7)	0.218(9)	-0.071(7)	-0.035(6)	-0.032(6)
C(15)	0.116(5)	0.204(9)	0.206(6)	-0.029(7)	-0.014(6)	-0.033(6)
C(16)	0.141(6)	0.221(9)	0.207(6)	-0.026(8)	-0.026(7)	-0.007(7)
C(17)	0.118(7)	0.188(9)	0.292(18)	-0.019(13)	-0.019(9)	0.004(8)
C(18)	0.141(10)	0.195(10)	0.33(2)	0.004(15)	-0.004(12)	-0.004(10)
C(19)	0.124(7)	0.116(6)	0.070(5)	-0.002(4)	-0.028(4)	-0.010(5)
C(20)	0.152(9)	0.128(8)	0.109(7)	-0.019(6)	0.006(6)	-0.011(7)
C(21)	0.101(5)	0.070(5)	0.104(6)	0.005(4)	-0.001(4)	-0.004(4)
C(22)	0.185(11)	0.116(8)	0.141(9)	-0.016(6)	0.037(8)	0.003(7)
C(23)	0.075(5)	0.128(7)	0.130(7)	-0.030(5)	-0.024(5)	0.017(5)
C(24)	0.080(5)	0.076(5)	0.128(7)	-0.003(5)	0.001(4)	0.009(4)
N(1)	0.059(3)	0.101(4)	0.080(4)	-0.019(3)	-0.021(3)	0.014(3)
N(2)	0.058(3)	0.067(3)	0.073(3)	0.001(3)	-0.010(2)	0.002(2)
O(1)	0.082(3)	0.098(3)	0.065(3)	-0.007(2)	-0.018(2)	-0.013(2)
O(2)	0.117(5)	0.130(5)	0.095(4)	-0.034(3)	-0.020(3)	-0.021(4)
O(3)	0.066(3)	0.060(3)	0.113(4)	-0.003(2)	-0.013(2)	0.000(2)
O(4)	0.114(4)	0.076(3)	0.121(4)	-0.019(3)	-0.008(3)	-0.002(3)

---

Johannes Scholz  
Inselstrasse 20  
64287 Darmstadt

Darmstadt, 17.04.2012

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertationsarbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

*Johannes Scholz*

---

Johannes Scholz  
Inselstrasse 20  
64287 Darmstadt

Darmstadt, 17.04.2012

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

*Johannes Scholz*

---

# Lebenslauf

---

## PERSÖNLICHE DATEN

---

Name	Johannes Scholz
Adresse	Inselstrasse 20 64287 Darmstadt
Geburtsdatum	20. Mai 1981
Geburtsort	Seeheim-Jugenheim
Nationalität	deutsch

## BILDUNGSWEG

---

seit 04/2007	<b>wissenschaftlicher Mitarbeiter</b> AK Prof. Dr. M. Reggelin   Fachrichtung: Organische Chemie Technische Universität Darmstadt <ul style="list-style-type: none"><li>Ausarbeitung einer <b>Dissertation</b> zu dem Thema: Stereoreguläre, helikal chirale Polychinoxaline mit <i>tropos</i>-Biarylachsen als Brønsted-Säuren in der asymmetrischen Organokatalyse</li><li>Organisation des OC-Grundpraktikums</li><li>Betreuung von Studenten in diversen Praktika</li><li>Erstellen und Betreuung von Übungen und Klausuren</li></ul>
10/2001 – 02/2007	<b>Studium Chemie</b> (Diplom) Technische Universität Darmstadt  Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie) Urteil: sehr gut
08/2006– 02/2007	<b>Diplomarbeit</b> AK Prof. Dr. M. Reggelin   Fachrichtung: Organische Chemie Technische Universität Darmstadt Thema: Studien zur Synthese von helikal chiralen Polychinoxalinen mit phenolischen Seitenketten (Urteil: sehr gut)
09/2003	<b>Vordiplom</b> (Urteil: gut)
08/2000 - 06/2001	<b>Zivildienst</b> St. Rochus Krankenhaus Dieburg, Abteilung Chirurgie, Dr. med. J. K. Scheufele
08/1991 - 06/2000	<b>Abitur</b> Gymnasium Edith-Stein-Schule Darmstadt (Note: 1.8)

## PUBLIKATION

---

Helically Chiral Poly(quinoxalin-2,3-diyl)s: Toward the Synthesis of Stereoregular Polymeric Organocatalysts  
M. Reggelin, J. Scholz, M. Hamburger, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 4830.



---

## POSTERPRÄSENTATIONEN & TAGUNGEN

---

Functionalized, Helically Chiral Polyquinoxalines – Potential Organocatalysts

M. Reggelin, M. Hamburger, J. Scholz, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis **2007**

Functionalized, Helically Chiral Polyquinoxalines – Potential Organocatalysts

M. Hamburger, J. Scholz, M. Reggelin, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie **2007** (Ulm)

Organocatalysis near Tropos Axes attached to Helically Chiral Polymers

M. Hamburger, A. K. Möller, J. Scholz, N. B. Zipf, M. Reggelin, 2. Berichtskolloquium SPP 1179 „Organokatalyse“ **2007** (Berlin)

Towards Functionalized, Helically Chiral Polyquinoxalines as Organocatalysts

J. Scholz, M. Hamburger, M. Reggelin, ORCHEM **2008** (Weimar)

Workshop: Immobilisierung (SPP 1179 “Organokatalyse”), **2008** (Regensburg)

Helically Chiral Polymers as Organocatalysts

M. Hamburger, N.-C. Meyer, A. K. Möller, V. Petersen, J. Scholz, N. B. Zipf, M. Reggelin, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis **2009**

Helically Chiral Poly(quinoxalin-2,3-diyl)s as Scaffolds for Organocatalysis

J. Scholz, M. Reggelin, ORCHEM **2010** (Weimar)

Helically Chiral Poly(quinoxalin-2,3-diyl)s as Scaffolds for Organocatalysis

J. Scholz, M. Reggelin, ChemTogether@Evonik **2010** (Marl)

*Johannes Scholz*

Darmstadt, den 17.04.2012